This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

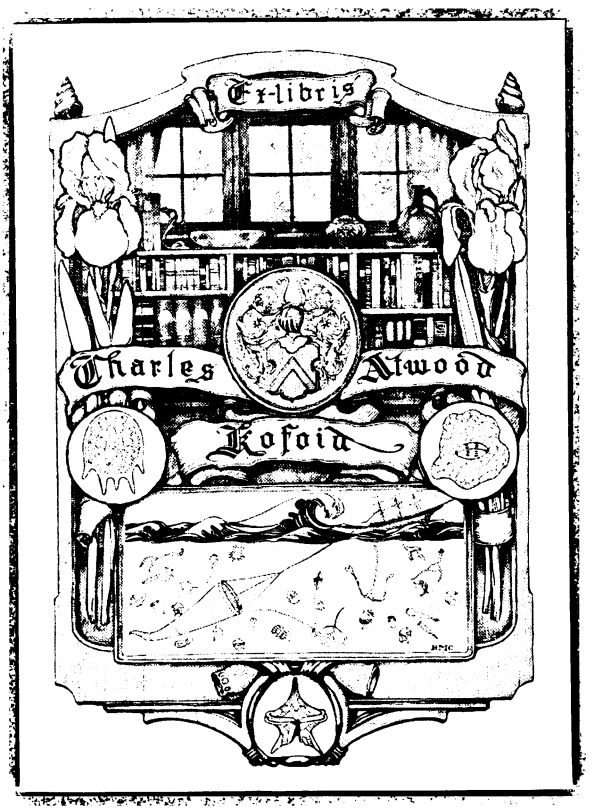
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 118 405
K-QP
525
L62


Ex-libris
Charles Atwood
Kofoid

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

PRESENTED BY
PROF. CHARLES A. KOFOID AND
MRS. PRUDENCE W. KOFOID

WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSBERICHTE

NATURWISSENSCHAFTLICHE REIHE

HERAUSGEGEBEN VON

DR. RAPHAEL ED. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.

BAND VI

KOLLOIDCHEMIE 1914–1922

BEARBEITET

VON

DR. RAPHAEL ED. LIESEGANG

MITGLIED DES UNIVERSITÄTS-INSTITUTS FÜR PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN DER MEDIZIN ZU FRANKFURT A. M.

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1922

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Wissenschaftliche Forschungsberichte

Naturwissenschaftliche Reihe

Herausgegeben von Dr. R. ED. LIESEGANG, Frankfurt a. M.

Band I: **Analytische Chemie**

von

Dr. Th. DÖRING

o. Professor an der Bergakademie Freiberg

VIII und 97 Seiten stark, Preis M. 30.—

Band II:

Allgemeine Geologie und Stratigraphie

von

Dr. A. BORN

Privatdozent an der Universität Frankfurt a. M.

X und 145 Seiten stark, Preis M. 40.—

Band III: **Organische Chemie**

von

Dr. R. PUMMERER

Professor an der Universität München

XII und 182 Seiten stark, Preis M. 60.—

Band IV:

Die drahtlose Telegraphie und Telephonie

von

Dr. P. LERTES

Assistent am physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

XII und 152 Seiten stark, mit 45 Figuren, Preis M. 40.—

Band V:

Quantentheorie und Atombau (Theorie)

von

Dr. A. LANDÉ

Privatdozent an der Universität Frankfurt a. M.

X und 90 Seiten stark, Preis M. 30.—

Weitere Bände, z. B. Anorganische Chemie, Physikalische Chemie, = Biochemie, Mineralogie, Botanik usw. sind in Vorbereitung =

WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSBERICHTE

WISSENSCHAFTLICHE
FORSCHUNGSBERICHTE

NATURWISSENSCHAFTLICHE REIHE

HERAUSGEGEBEN VON

DR. RAPHAEL ED. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.

BAND VI

KOLLOIDCHEMIE
1914–1922

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF
1922

KOLLOIDCHEMIE
1914–1922

BEARBEITET

VON

DR. RAPHAEL ED. LIESEGANG
MITGLIED DES UNIVERSITÄTS-INSTITUTS FÜR PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN DER MEDIZIN ZU FRANKFURT A. M.

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF
1922

Alle Rechte vorbehalten
Copyright 1922 by Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig

Buchdruckerei Albert Bille Dresden-A.

K. QP525
L62
Beil.

Ein halbes Jahrzehnt war ein großer Teil der Wissenschaftler und derjenigen, die den Wissenschaften durch Beruf und Neigung nahestehen, aus der gewohnten Beschäftigung herausgerissen. Wie können sie das Versäumte rasch nachholen? Ein Durchstudieren all der Zeitschriften und Bücher ist kaum einem möglich. Zentralblätter und Jahresberichte schieden meist nicht scharf genug das dauernd Wichtige von dem Minderwichtigen. Viel von der ausländischen Literatur erreicht uns erst jetzt.

Eine Auswahl des Wichtigsten, was In- und Ausland seit 1914 in jedem einzelnen Zweige der Naturwissenschaften geleistet hat, soll in je einem Bändchen dieser „Wissenschaftlichen Forschungsberichte" (Naturwissenschaftliche Reihe) in gedrängter Form geboten werden. Eine entsprechende Reihe für die „Geisteswissenschaften" erscheint unter Leitung von Prof. Dr. K. Hönn im Verlag von Fr. Andr. Perthes in Gotha. Wie diesem, liegt es auch uns daran, neben dem genannten Hauptziel Brücken zu schlagen zwischen der reinen Wissenschaft, dem oft so exklusiven Forschungsbetrieb der Universitäten und dem naturwissenschaftlich Interessierten, sowie dem angewandte Wissenschaft treibenden Praktiker. Ungeklärte Theorien, fruchtlose Erörterungen sollen beiseite bleiben, dagegen die tatsächlichen Forschungsergebnisse in den Vordergrund gestellt werden. Später sollen sich die Wissenschaftlichen Forschungsberichte durch die Neuauflagen der einzelnen Bändchen zu regelmäßigen Berichten über bestimmte Forschungsgebiete auswachsen und somit — so hoffen wir — ein Spiegelbild der gesamten Naturwissenschaft in Einzeldarstellungen werden.

Vorschläge für Ausgestaltung des Unternehmens werden wir jederzeit gern entgegennehmen.

Der Verleger: Theodor Steinkopff.

Der Herausgeber: Raphael E. Liesegang.

M372148

VORWORT

356 Nummern enthielt die „Bibliographie der Kolloide" der ganzen Vorzeit, die Arthur Müller 1904 zusammentrug. Vielleicht wären es doppelt so viele gewesen, wäre sie vollständig gewesen. Was bedeutet das dagegen, daß eines der letzten Monatshefte der „Kolloid-Zeitschrift" allein 144 Referate über Kolloidchemisches enthielt, neben den Originalabhandlungen. Derart hat die Veröffentlichung in der Kolloidchemie zugenommen.

Ich habe sie während der Berichtszeit referierend verfolgen können. Nun darf ich einen Extrakt all des Durchgearbeiteten geben. Die Art der Zusammenstellung erleichtert vielleicht ein Brückenschlagen zwischen bisher Getrenntem.

Auf die außerordentlich umfangreiche Literatur über die Anwendungen kolloidchemischer Betrachtung auf Biologie, Medizin, Mineralogie, Geologie und die verschiedenen Zweige der Technik gehe ich hier nicht ein. Erstens Platzmangel. Anderseits steht zu erwarten, daß die entsprechenden anderen Bände der Wissenschaftlichen und der Technischen Forschungsberichte davon sprechen werden.

Frankfurt a. M., 31. März 1922.

Raphael E. Liesegang.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I. Einleitung 1

II. Synthese 3

Mechanisch. — Elektrisch. — Thermisch. — Modifikationsänderungen. — Metallnebel. — Lichtwirkungen. — Nebel bei chemischen Reaktionen. — Keimwirkungen bei der Synthese. — v. Weimarn's Regel. — Hydrolysenmethoden. — Goldsole. — Kolloides Quecksilber. — Kolloide Kohle. — Andere Elemente. — Einige Verbindungen.

III. Die Formen der dispersen Teilchen 9

Heterogen und homogen. — Der Aggregatzustand. — Kugelform. — Zweifellos nicht runde Teilchen. — Sekundärteilchen. — Restformen. — Vorstufen in Flüssigkeiten. — Flüssige Kristalle. — Gallertstruktur. — Teilchengröße in Solen.

IV. Optik 15

Optisch leere Flüssigkeiten. — Himmelsblau. — Ein Tyndallphotometer. — Die Nephelometrie. — Die Farbe-Dispersitätsgradregel. — Farbe der Einzelteilchen. — Drehungsvermögen. — Lichtbrechung.

V. Kolloidchemie der Indikatoren 19

Die kolloidchemische Deutung des Farbenumschlags. — Bestreitungen der Bedeutung des Dispersitätsgrades. — Anwendungen der Kongorubinreaktion.

VI. Viskosität 20

Apparatur. — Anwendung. — Wasserstoffionenkonzentration und Viskosität der Gelatine. — Viskosität des Bluts. — Viskosität des Protoplasmas.

VII. Kapillarwirkungen 24

Die Steighöhe. — Bechhold's Kapillarphänomen.

VIII. Adsorption 25

Kolloidchemie und klassische Chemie. — Adsorptionsverbindungen. — Beeinflussung der chemischen Vorgänge in der Adsorptionszone. — Adsorption an Kohle. — Quantitative Bestimmung des Adsorptionsvermögens. — Beeinflussung der Adsorption durch Zusätze zur Flüssigkeit. — Adsorptionsverdrängung. — Das Harkins-Theorem.

IX. Koagulation 34

Wertigkeit der Elektrolyte. — Methoden. — Einfluß der Zusatzgeschwindigkeit. — Gegenseitige Flockung von Kolloiden. — Weitere Fällungsmittel. — Altern, Reifung.

X. Bedeutung der Elektrizität für die kolloiden Zustände . 40

Positiv und negativ geladene Kolloide. — Leitfähigkeit kolloider Lösungen. — Isoelektrischer Punkt. — Ladungsbestimmung durch Kapillarität. — Elektrisches Elementarquantum. — Dielektrizitätskonstante. — Elektrische Doppelschicht. — Elektrische Umladung. — Eine elektrische Quellungstheorie. — Die Ladung der Membranen.

XI. Brown'sche Bewegung 50

Die Formel von Stokes.

Seite

XII. Oberflächenspannung 52
Methodik. — Bestimmung der Oberflächenspannung bei der Analyse. — Oberflächenspannungserniedrigung und Koagulation. — Die Haftdrucklehre.

XIII. Peptisation und Lösung 54
Autopeptisation. — Peptisationsbeispiele. — Löslichkeitserhöhung bei steigendem Dispersitätsgrad. — Doppelwirkung von Lösemitteln. Uebersättigte Lösungen. — Die Theorie von Herzfeld und Klinger.

XIV. Schutzkolloide 58
Verwendung von zwei Schutzkolloiden zugleich. — Schutzkolloide als Ausflocker. — Reaktionsverzögerung durch Schutzkolloide. — Gefrierpunkt. — Einfluß auf gelöste Gase. — Schutzkolloide bei der Elektrolyse.

XV. Keimwirkungen 61
Zsigmondy's Keimmethode. — Versagen der Keimwirkung

XVI. Antagonistische Wirkungen 63
Antagonismus bei niedriger und höherer Konzentration.

XVII. Emulsionen 65
Theorie. — Pickering-Emulsionen. — M. H. Fischer's Theorie. Emulsionsumschlag. — Robertson's Farbenindikatormethode. — Die Zerstörung ölhaltiger Abwässer.

XVIII. Gallerten 68
Ultramikroskopische Struktur. — Röntgenstruktur. — Elastizität.

XIX. Quellung 70
Die Quellung als komplizierter Vorgang. — Die rein chemische Theorie. — Spezifische Wirkungen der Säuren. — Quellung in Flüssigkeitsgemischen. — Quellung von Kolloidgemischen. — v. Schroeder's Paradoxon. — Messung der Quellung. — Gestaltsänderungen beim Entquellen. — Umwandlung von Gelen in Sole.

XX. Membranen. Ultrafiltration 75
Bedeutung des Donnangleichgewichts. — Ultrafilter. — Heißdialyse.

XXI. Diffusion in Gallerten 77
Diffusion (Dialyse) nichtwässeriger Systeme. — Diffusion von Gasen in Gallerten.

XXII. Rhythmische Fällungen in Gallerten 79
Rhythmische Fällungen ohne Gallerten. — Theorie von Wi. Ostwald. — Die Freundlich'sche Theorie. — Eine Adsorptionstheorie. — Innere Störungen. — Störende Wirkung durch Licht. — Rhythmische Kristallisationen. — Schichtungen in eingetrockneten Kolloidschichten. — Rhythmische Absätze von Niederschlägen. — Rhythmische Fällung aus Dämpfen.

XXIII. Strahlungswirkung auf Kolloide 83
Eiweißlösungen. — Andere organische Kolloide. — Anorganische Sole. — Biologische Strahlenwirkungen. — Strahlenwirkungen in der Mineralogie.

XXIV. Fermente. Kontaktkatalyse 86
Intermediäre chemische Vorgänge. — Vergiftung.

XXV. Klassische Chemie und Kolloidchemie 88
Humusproblem. — Chemische Umsetzungen zwischen zwei Kolloiden. — Modifikationsänderungen. — Chemische Deutung der Adsorption. — Homochemische Verbindungen.

I. Einleitung.

Es entwickelt sich ein Kampf: *J. Loeb, Wo. Pauli* und seine Schüler stellen die angeblichen kolloidchemischen Reaktionen der Proteine als solche der klassischen Chemie hin. *L. Michaelis* schreibt die rein chemischen Formeln für die Adsorption z. B. von Methylenblauchlorid durch Glas. Eine Gruppe von Kolloidchemikern verhält sich noch ablehnend gegen diese Bestrebungen, deren Ausdehnung zu erwarten ist. Man möchte anscheinend das Gebiet der Kolloidchemie nicht verkleinert sehen. Zur Physik sind die Beziehungen auch während der Berichtszeit viel näher geblieben.

Die Chemie ihrerseits verspürt Angriffe der Physik. Seitdem diese sich auf Grund der Vorstellungen von *Rutherford* und *Bohr* an das Atom selbst herangewagt hat, nachdem jedes Atom als ein System aus Sonne und Planeten verstanden wird, hört man siegestrunkene Stimmen: Die Chemie hat abgewirtschaftet: Sie wird der Physik verfallen. — Aber in Wirklichkeit ist man noch lange nicht so weit. *Bohr* selber hat vor kurzem sein Atommodell noch einmal so gründlich umgestaltet, daß *Sommerfeld* sein viel gelesenes Buch ganz neuschreiben muß. Die Mathematiker hatten wieder einmal zu früh mit der Arbeit begonnen. Den Schritt vom Atom zum Molekül hat man beim Wasserstoff versucht. Viel weiter ist man noch nicht gekommen. Es wäre verlockend, das prophezeite Aufgehen der Chemie in der Elektronik abzuwarten. Aber diese Möglichkeit wird noch lange nicht da sein.

Ein enger Anschluß an die Chemie, wie sie jetzt ist, ist also doch notwendig. Teilweise wird man da zu den *Werner*'schen Formelsystemen greifen müssen. Es sei dabei auch an *Haber's* alten Versuch erinnert, die Adsorption zurückzuführen auf Valenzen, welche aus den Kristallgittern herausragen.

Von einer direkten Beziehung der Elektronik zur Kolloidchemie, die bestimmt zu erwarten ist, ist noch nicht viel zu merken. Man spricht noch im alten Sinn von der elektrischen Ladung der dispersen Teilchen, streitet über Vorhandensein und Sinn der elektrischen Doppelschichten, ohne sich Vorstellungen im Sinne der Elektronik zu machen. Und doch ist es so, als müsse man in einer Sprache reden, die bald veraltet. Aber auch hier kann man nicht die Klärung abwarten.

Viel gröberes ist vorher noch zu erledigen. Da sind die Anschauungen von *Langmuir* und *Harkins* aufgetaucht: An Flüssigkeitsoberflächen sind die Moleküle gerichtet: Die OH- und die H-Seite des Wassermoleküls ist nicht wirr durcheinander gelegt. Man wird an An-

ordnungen erinnert, wie sie z. B. in *O. Lehmann's* „Flüssigen Kristallen" vorkommen. Also nicht allein einseitige Molekularattraktion in den Flüssigkeitsoberflächen ist zu beachten, sondern auch die Molekülagerung.

Eine rein kolloidchemische Betrachtung der Geschehnisse reicht zu deren Deutung fast nie aus. Und doch ist es gut, daß einzelne Forscher versuchen, ausschließlich mit einem Prinzip durchzukommen. Der Leser muß sich nur daran gewöhnen. alles als Arbeitshypothese aufzunehmen, was über das rein Deskriptive hinausgeht. Er muß bedenken, daß in der Wissenschaft die Mode nicht minder herrscht wie in der Kunst. Daß in späteren Jahrhunderten ein großer Teil der heutigen Forschungsergebnisse so angesehen wird, wie wir es bezüglich der Vorstellungen der alten Alchemisten tun. Daß Vieles Eins sein wird, was jetzt noch gesondert in die klassische Chemie, in die Kolloidchemie, in die Physik rubriziert wird. Eine zukünftige Gesamt-Chemie-Physik, vielleicht im Zeichen der Elektronik, wird dieses Einswerden herbeiführen. Heute muß man noch mit heute gewohnten Worten reden und fragen: Ist die Färbung von Baumwolle ein chemischer Vorgang, eine physikalische Lösung, eine Adsorption? Gibt es Humussäure oder wirkt nur Adsorption? Und eine ähnliche Frage bezüglich der Zeolithe. Ist die Subhaloidtheorie in der Photographie wirklich vollkommen abgetan, oder läßt sich doch eine Brücke zu der Silberkeimtheorie schlagen? Oder wird, wie es scheint, hier die Elektronik besonders rasch festen Fuß fassen, wenn es auch noch Photochemiker gibt, die zu sagen wagen: Elektronen sind für uns überflüssig.

Klassische Chemie und Kolloidchemie kämpfen auf dem Indikatorengebiet, seitdem *Wo. Ostwald* seine Kongorubinarbeiten veröffentlichte. Mehrere Parteien bekämpfen sich wegen des Aufbaues der Gallerten aus Gelatine und ähnlichen Stoffen, wegen des Wesens der Wasserbindung bei der Quellung usw. *M. H. Fischer* hat Freunde und Gegner. Einige versuchen die Bedeutung der H-Ionenkonzentration in den Vordergrund zu schieben. Andre bezeichnen das als ein Uebertreiben. Ist die adsorbierte Schicht eine oder mehrere Molekülager dick? Wie weit ist das *Stokes*'sche Gesetz anwendbar? Alles das sind Fragen, welche noch der Erledigung harren. Oft sieht es aus, als werde der Fortschritt gehemmt, weil vorzeitig verallgemeinert wird oder weil etwas als genetisch gleich betrachtet wird, nur weil die mathematische Formel die gleiche ist. Und doch kann man sagen: Einseitige Deutungsart hat ihr Gutes, indem man restlos erkennt, wie weit man mit einem Prinzip kommen kann.

Ein weiter Blick von der Höhe hinunter wird vielleicht nach dem Titel des Buches erwartet. Es ist mehr ein Gehen da unten zwischen zerklüfteten Felsen. Auf den Hiatus habe ich den Bericht eingestellt, obgleich ich sonst den Hiatus instinktiv zu meiden suchte. Widersprüche stehen nebeneinander. Es ist mehr rechts und links als Mitte da und Vermittlungsversuche. (Ich tat es auf die Gefahr hin, daß man darin ein Scheeren-Redaktions-Werk erblicken wird.) Das soll nicht zu einem Entweder-Oder reizen, sondern zur Suche nach einem Höheren, das Gegensätzliches eint.

II. Synthese.

Prinzipiell Neues ist nicht hinzugekommen, obgleich sehr viele Patente erteilt worden sind, da die Kolloide namentlich in der Therapie immer mehr Mode wurden. Ein sehr lesenswerter allgemeiner Ueberblick über die verschiedenen Methoden in *V. Kohlschütter's* „Erscheinungsformen der Materie" (Berlin 1917, Teubner). Die speziellen Methoden in *R. Zsigmondy's* „Kolloidchemie" (3. Aufl., Leipzig 1921, Spamer). Eine Reihe sicherer Rezepte für den Unterricht in *Wo. Ostwald's* „Kompendium" (3. Aufl., Leipzig 1922, Steinkopff).

Mechanisch. *G. Wegelin*[1]) griff zuerst den Gedanken *Wo. Ostwald's* wieder auf, daß sich kolloide Zerteilungen durch bloßes Zerreiben fester Stoffe erzielen lassen müssen, und hatte (mit oder ohne Wasserzusatz) Erfolg mit Silizium, Antimon, Titansäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Vanadintrioxyd. Bei vielen anderen Stoffen, besonders bei duktilen Metallen, gelang es nicht.

P. P. v. Weimarn's Methode, den durch Zerreiben erzielbaren Verteilungsgrad zu erhöhen, indem ein indifferentes festes Verdünnungsmittel, das leicht wieder entfernt werden kann, zugesetzt wird, wurde von *N. Pihlblad*[2]) angewandt, um kolloiden Schwefel zu erzeugen: Schwefel wurde mit Harnstoff verrieben und dann gewaschen. *Bancroft*[3]) bildet die, schon von *Küzel* (1906), *Lottermoser* (1908), *Wedekind* (1908) benutzte Methode der Kombination von Zerreiben und chemischer Einwirkung auf den Stoff weiter aus. Es scheint, daß in vielen Fällen die Herstellung hochdisperser Systeme durch bloßes Zerreiben dann möglich ist, wenn man durch geeignete Zusätze die Teilchenaggregation verhindert[4]). In technischen Kreisen wurde viel *Plauson's* „Kolloidmühle" besprochen[5]). Die in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen werden einer sehr starken Schlagwirkung (Tourenzahl mindestens 3000 in der Minute) ausgesetzt. Meist werden Leim, Seife, Tannin, Zucker, Harze, Oele oder Na O H als „Dispergatoren" zugesetzt, welche die Kolloidbildung beschleunigen. Man empfiehlt die Kolloidmühle zum Dispergieren unlöslicher Nichtelektrolyte in Wasser, z. B. zur Herstellung „flüssiger Kohle" für den Diesel-Motor, Ueberführung von Sägemehl in die Sol- oder Gelform, Herstellung von kolloidem Graphit und Erdfarben, Verteilung von Harzen in organischen Lösemitteln, usw. Außerdem benutzt man sie zur Zerstörung von Oelemulsionen in Wasser.

Elektrisch. Die von *C. Benedicks* (1912) und *D. Mukhopadhyaya*[6]) vorgetragene Theorie, daß es sich bei *G. Bredig's* Lichtbogenmethode nur um einen thermo-mechanischen Vorgang handele, wird von *H. T.*

[1]) G. Wegelin, Koll.-Zeitschr. **14**, 65 (1914).
[2]) N. Pihlblad, Diss. (Upsala 1918).
[3]) Bancroft, Brit. Assoc. Rep. 1918, 6.
[4]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. **28**, 194 (1921).
[5]) z. B. A. Chwala, Oesterr. Chem.-Ztg. **24**, 107 (1921).
[6]) D. Mukhopadhyaya, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**, 292 (1915).

Beans und *H. E. Eastlack*[1]) als unzureichend erklärt. Man müsse sie mit der „Komplex-Theorie" vereinigen. Gewisse Ionen wirken als Kondensationskeime. Fehlen diese Ionen, so bilden sich spontan nur wenige Keime, wodurch es zur Bildung von wenigen dispersen und weniger beständigen Solen kommt. Auch *The Svedberg*[2]) bestätigt im Anschluß an *I. Nordlund's*[3]) Versuche, daß für die Synthese des kolloiden Quecksilbers im Wechselstromlichtbogen hauptsächlich der thermische Faktor, d. h. Vergasung mit nachfolgender Kondensation eine Rolle spielt. Auch bei Platin scheint es sich fast ausschliesslich um Vergasung zu handeln, bei Blei aber außerdem um Umherschleudern von geschmolzenem Metall; also eine mechanische Wirkung. — *Svedberg's* „elektrothermische Kolloidsynthese" beruht auf einer plötzlichen Erhitzung sehr dünner Metallfolien im Dispersionsmittel durch starken elektrischen Strom. Das durch die *Joule'*sche Wärme geschmolzene Metall zersetzt sich dabei zunächst durch kapillare Kräfte zu Kugelchen. Zwischen diesen bilden sich kleine Lichtbogen aus. Dadurch Vergasung und dann Kondensation zu hochdispersen Teilchen. — Nach *V. Kohlschütter*[4]) nimmt der Verteilungsgrad der Metalle bei elektrischer Zerteilung mit steigender innerer Reibung des Füllgases zu.

Thermisch. *M. Kimura*[5]) erhitzt Pt- oder Ag-Draht im Bunsenbrenner oder elektrisch auf Weißglut und tauchte ihn dann plötzlich in eine kleinere Menge Wasser. Dadurch Bildung ultramikroskopischer Teilchen. — Im Anschluß an ältere Arbeiten von *J. Langmuir* u. a. hat *L. Hamburger*[6]) die durch Verdampfung im Hochvakuum erhaltenen Niederschläge von Au, Pt, Ag, Wo u. s. w. untersucht. Je höher die für die langsame Sublimation nötige Glühtemperatur ist, desto disperser ist das Sublimat. Unter Bestätigung der Befunde von *V. Kohlschütter* und *G. Ehlers*[7]) erwies sich auch die Temperatur der Glaswand, worauf der Absatz erfolgt, als wesentlich.

Modifikationänderungen, z. B. durch Temperaturveränderungen, welche starke Dispersitätserhöhungen nach sich ziehen können (Wollastonit, Zinn usw.) sind auch bis jetzt noch nicht zur technischen Kolloidherstellung herangezogen worden. Nur *Kohlschütter*[8]) macht eine Andeutung: Wenn fester weißer Phosphor bei dem *Siedentopf'*schen Belichtungsversuch in den dichten roten übergeht.

Metallnebel. Ein Stückchen metallisches Blei, in eine Bleichloridschmelze geworfen, verteilt sich darin kolloid. Gleiches gelingt mit Silber in geschmolzenem Chlor- oder Bromsilber, mit Thallium usw.[9]).

---

[1]) H. E. Eastlack, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2667 (1915).
[2]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. **24**, 1 (1919).
[3]) I. Nordlund, Diss. (Upsala 1918).
[4]) V. Kohlschütter, „Erscheinungsformen der Materie" (Leipzig 1917), 147.
[5]) M. Kimura, Kyoto Mem. **5**, 211 (1914).
[6]) L. Hamburger, Koll.-Zeitschr. **23**, 177 (1918).
[7]) V. Kohlschütter u. G. Ehlers, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 373 (1914).
[8]) V. Kohlschütter, „Erscheinungsformen" 336.
[9]) R. Lorenz, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **91**, 46, 57, 61 (1915); Koll.-Zeitschr. **18**, 177 (1916).

Lichtwirkungen. Aufsehen hatten die Angaben von *A. Scala* und *M. Traube-Mengarini*[1]) gemacht, daß Metalle ganz allgemein in destilliertem Wasser durch Kochen oder bei langer Berührung bei gewöhnlicher Temperatur, direkt ohne Zwischenumwandlung zu Kolloid aufgelöst werden könnten. Auch die Lehrbücher von *Wo. Ostwald* und *P. P. v. Weimarn* wiesen auf die Wichtigkeit dieser Angabe hin. *H. Nordenson*[2]) weist nach, daß die Angaben falsch seien. Wenn z. B. Silber tatsächlich als kolloides Silber wiedergefunden wird, so geschieht dies dadurch, daß es sich erst oxydierte, dann in Wasser (oder Alkohol) löste, dann z. B. durch Licht reduziert wurde. Das nicht oxydierbare Au und Pt bleibt unverändert. Bei vielen anderen Metallen findet man kolloide Oxydationsprodukte, aber nicht Metalle. Licht-, Röntgen-, Radiumbestrahlung kann diese Prozesse beschleunigen (z. B. durch H_2O_2-Bildung), schafft aber nichts prinzipiell anderes[3]). — Auch *M. Kimura*[4]) wollte eine Kolloidbildung aus Metallen beobachtet haben, welche unter einer dünnen Wasser- oder Alkoholschicht ultraviolett bestrahlt wurden. Er erklärte sie durch eine Herausschleuderung von Elektronen. Diese sollen sich mit den Ionen zu freien neutralen Atomen verbinden. Die aus letzteren sich bildenden Atomkomplexe blieben kolloid gelöst. *V. Kohlschütter*[5]) vergleicht die Entstehung dieser Sole mit derjenigen von Zerstäubungsschichten in Glimmentladungsröhren. (Vgl. auch Wirkung der Röntgenstrahlen Abschnitt XXIII.)

Nebel bei chemischen Reaktionen. Solche entstehen, wenn das Reduktionsmittel flüchtig ist und sich ein lösliches Reaktionsprodukt bildet. Die Tröpfchen, von meist $5 . 10^{-5}$ cm Durchmesser, bestehen in der Hauptmenge aus Wasser und enthalten (nach *J. S. Townsend* 1899) so viel von dem Reaktionsprodukt, wie notwendig ist, damit die dadurch hervorgerufene Dampfspannuugserniedrigung der Erhöhung infolge der Krümmung gleich wird. So erklärt sich ihre Beständigkeit in gesättigtem Wasserdampf[6]). — Mechanische Mittel zur Zerstörung der bei Kondensationsprozessen entstehenden Nebel gibt *G. Weißenberger*[7]) an. Eine übersichtliche Literatur-Zusammenstellung über Nebel hatte *F. Becker*[8]) gegeben.

Keimwirkungen bei der Synthese. Die große Bedeutung der Keimwirkung bei der Nebelbildung ist bekannt. Auch bei der Solbereitung ist sie immer weiter angewandt worden, besonders um die Menge der entstehenden dispersen Teilchen zu regeln. (Vgl. die Bemerkungen über *Zsigmondy's* Goldzahl). Auch bei der *Bredig*-Synthese mit dem Lichtbogen könnte ein Keimzusatz nützlich sein; jedoch fehlen darüber noch

---

[1]) A. Scala u. M. Traube-Mengarini, Koll.-Zeitschr. **10**, 113 (1912).
[2]) H. Nordenson, Kolloidchem. Beih. **7**, 91 (1915).
[3]) Kolloidchem. Beih. **7**, 110 (1915).
[4]) M. Kimura, Kyoto Mem. **5**, 257 (1914).
[5]) V. Kohlschütter, Erscheinungsformen, 182.
[6]) V. Rothmund, S. B. Wiener Akad. Math.-nat. Kl. II b, **177**, 379 (1918).
[7]) G. Weißenberger, Koll.-Zeitschr. **26**, 212 (1920).
[8]) F. Becker, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 39 (1912).

Angaben. — Wenn das gelbe Silbersol, das durch Wirkung von alkalischem Hydrosulfit auf $AgNO_3$ in Gelatine entstand, keine Keimwirkung auf naszierendes Ag zeigt, so erklärt dies *A. Steigmann*[1]) im Anschluß an *Lüppo-Cramer*[2]) durch Wirkung von kristallisationshemmenden Stoffen. — Das Versagen der Keimwirkung von *Carey Lea's* Silber auf naszierendes Silber steht wohl im Zusammenhang mit seiner $Fe(OH)_3$-Hülle. — Die Frage, weshalb SiO_2 ohne Keimwirkung auf naszierende SiO_2 ist, ist noch nicht beantwortet. Ueberhaupt ist hier noch viel problematisch. — *R. Zsigmondy*[3]) weist darauf hin, daß es sehr auf die Art der Zuführung der Keime ankommt. Bringt man sie erst allmählich während des Kondensationsvorgangs in das System, so müssen Teilchen von sehr verschiedener Größe entstehen.

P. P. v. Weimarn's Regel, wonach bei sehr starker Verdünnung und bei sehr hoher Konzentration der Dispersitätsgrad des Reaktionsprodukts erheblich höher wird als bei mittleren Konzentrationen, gilt weiter. — Je schneller eine Niederschlagsbildung erfolgt, um so höher dispers ist in der Regel das resultierende System. (*P. P. v. Weimarn.*) Das zeigte sich auch bei der Entstehung von Sulfidsolen bei der Einwirkung von H_2S auf Metallsalzlösungen[4]).

Hydrolysen-Methoden. Als besonders typisch hierfür bezeichnen *A. Gutbier* und *F. Engeroff*[5]) ihre Verfahren zur Herstellung von kolloiden Solen durch Einwirkung von Wasser auf Wasserstoffselenbromid.

Gold-Sole. (Nur einige Stoffe seien beispielsweise herausgegriffen.) Meist handelt es sich bei den Reduktions-Methoden nur um einen Wechsel im Reduktionsmittel und Schutzkolloid. Viele Elektrolyte, aber auch Kolloide (letztere ebenfalls teilweise wegen ihrer Ladung) können die Herstellung der *Zsigmondy*'schen Goldlösung mittelst Formaldehyd sehr stören[6]). — Die Formol-Keim-Methode von *Zsigmondy* (1898) zur Herstellung von Goldsolen modifizierte *J. Reitstötter*[7]) durch Verwendung von Hydrazinsulfat. — Der Formaldehyd-Zusatz in der *Zsigmondy*'schen Vorschrift kann vermindert werden, wenn man anfangs nur tropfenweise zusetzt[8]). *E. Knaffl-Lenz*[9]) benutzte als Reduktionsmittel verschiedene aliphatische und aromatische Aldehyde, ferner Arsenwasserstoff. — *E. Pribram*[10]) benutzte salpetrige Säure als Reduktionsmittel, und *J. Donau*[11]) gibt zu, daß bei seinem Verfahren mittelst einer auf Metall-Lösung (auch Ag, Pt usw.) gerichtete Wasserstoff-Flamme gebildete salpetrige Säure die

---

[1]) A. Steigmann, Koll.-Zeitschr. **29**, 145 (1921).
[2]) Photogr. Ind. 1920, 1921.
[3]) R. Zsigmondy, „Kolloidchemie" 1918, 144.
[4]) F. V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **29**, 139 (1921).
[5]) A. Gutbier u. F. Engeroff, Koll.-Zeitschr. **15**, 210 (1914).
[6]) K. Hiege, Zeitschr. f. anorg. Chem. **91**, 145 (1915).
[7]) J. Reitstötter, Kolloidchem. Beih. **9**, 221 (1917).
[8]) F. A. Elliott und S. E. Sheppard, Journ. Ind. Engin. Chem. **13**, 699 (1921).
[9]) E. Knaffl-Lenz, Koll.-Zeitschr. **28**, 149 (1921).
[10]) E. Pribram, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **47**, 1398 (1914).
[11]) J. Donau, Koll.-Zeitschr. **16**, 81 (1915).

Ursache sei. — Auf die Bildung kolloider Goldlösungen aus Reduktionsgemischen wirkt ultraviolettes Licht fördernd [1]). — Als Schutzkolloid für das aus Goldchlorid und sehr verdünntem Hydrazinhydrat bei Siedehitze erhaltene kolloide Gold nach *A. Gutbier* und Mitarbeiter: Gummiarabikum, Stärke, ferner Extrakt aus Isländisch-Moos [2]), Schleim aus Leinsamen [3]), Eibischwurzel [4]), Quitten [5]), nicht aber Saponin [6]). Ursache für die Unbeständigkeit war hier eine irreversible Koagulation in den Schaumwänden. — *J. Traube* und *N. Takayasu* [7]) stellen fest, daß gewisse organische Farbstoffe die Goldausscheidung befördern, andere sie hemmen. Man könnte an Beziehungen zu der von *Lüppo-Cramer* beobachteten verschiedenen Wirkung der Farbstoffe auf die Geschwindigkeit der photographischen Entwicklung denken. Eine sol-erhaltende Wirkung von Farbstoffen auf Proteine sah *A. Ch. Hollande* [8]).

Kolloides Quecksilber. Nicht nur deshalb, weil es für die Therapie von besonderer Bedeutung wäre, sei es genannt. Die Darstellung beständiger kolloider Hg-Lösung ist sehr viel schwieriger als diejenige von Pt, Au, Ag. Man könnte den Gedanken haben: Hg ist flüssig. Deshalb könnte seine Verteilung im Wasser auch als Emulsion aufgefaßt werden. Emulsoide sind im allgemeinen viel widerstandsfähiger gegen Elektrolytflockung als Suspensoide. Dieser Charakter fl-fl hilft hier nicht oder nicht genügend. *J. Reitstötter*, der die ältere Literatur zusammengestellt hat [9]), schiebt die Unbeständigkeit teilweise auf den hohen Dampfdruck, wodurch gewisse Teilchen noch auf Kosten der kleineren wachsen, wodurch also besonders Hg-Hydrosole von verschiedener Teilchengröße instabil sein müssen, teils auf die leichtere Oxydierbarbeit. — Die verschiedenen nichtchemischen Dispersionsmethoden zur Darstellung von Hg-Hydrosolen verglich *I. Nordlund* [10]): Beim Spritzen zersplittern die Tröpfchen an den Gefäßwänden. Beim Schütteln kommt ein explosionsartiges Zerplatzen dünner Hg-Häutchen hinzu. Harnstoff- oder Gelatinezusatz half bei den Schüttelsupensionen kaum. Durch Schütteln erreichte man Suspensionen mit einem Hg-Gehalt von 0,42 Proz., durch Einblasen von heißem Hg-Dampf in Wasser 1,15 Proz., mit Wechselstromzerstäubung 0.5 Proz., wobei viele grobe Teilchen vorhanden sind, mit Gleichstrom über 4 Proz. Daß die sonst meist vorzüglich schützenden Alkalisalze der Protalbin- und Lysalbinsäure bei Quecksilber versagen, zeigt auch *C. Amberger* [11]). Viel haltbarere Präparate konnte er herstellen, wenn er Hg-Salze durch Pyrogallol, Brenzkatechin usw. bei Gegenwart von Leim, Dextrin oder

---

[1]) F. Hartwagner, Koll.-Zeitschr. **16**, 79 (1915).
[2]) A. Gutbier, Koll.-Zeitschr. **18**, 57 (1916).
[3]) Koll.-Zeitschr. **18**, 263 (1916).
[4]) Koll.-Zeitschr. **19**, 230 (1916).
[5]) Koll.-Zeitschr. **19**, 287 (1916).
[6]) Koll.-Zeitschr. **29**, 28 (1921).
[7]) J. Traube u. N. Takayasu, Int. Ztschr. f. phys.-chem. Biol. **2**, 453 (1916).
[8]) A. Ch. Hollande, Compt. rend. **162**, 959 (1919).
[9]) Oesterr. Chem.-Ztg. **23**, 144 (1920).
[10]) I. Nordlund, Koll.-Zeitschr. **26**, 121 (1920).
[11]) C. Amberger, Koll.-Zeitschr. **18**, 97 (1916).

Pflanzenschleim reduzierte. [Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Oxydationsprodukte des Pyrogallols usw. hierbei auch Schutzwirkung äußern]. — *C. Paal* und *W. Hartmann*[1]) glückte nicht die Peptisation des metallischen Hg mittelst protalbinsaurem Natron. War gleichzeitig kolloides Pt zugegen, so fand eine Verteilung statt; jedoch unter Amalgambildung. In Gemeinschaft mit *H. Steyer* konnte *C. Paal*[2]) so auch kolloide Goldamalgame herstellen. — Auch das in Gegenwart verschiedener Schutzkolloide durch kathodische Zerstäubung erhaltene kolloide Quecksilber erwies sich als zu unbeständig[3]). Gleiches gilt von *Gutbier's* chemischen Darstellungsversuchen[4]). Kolloide organische Hg-Verbindungen suchten *M. Raffo* und *G. Rossi*[5]) herzustellen.

Kolloide Kohle wollte *L. Sabbatani*[6]) durch Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf Zucker erhalten: $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12} + 11\,H_2O$. Eine ähnliche Dehydratation von Zellulose versuchte *S. Tschumanow*[7]). Er kam jedoch nur zu einer gelatinierenden Masse von der Bruttoformel $(C_2H_2O)n$. — Also mehr noch als bei den edlen Metallen ist der Verdacht begründet, daß man es nicht mit dem freien Element zu tun hat. Das bestätigt auch *P. C. L. Thorne*[8]), der als Ausgangspunkt Stärke oder Dextrin nahm, oder der einen elektrischen Strom (4 Amp., 20 Volt) über die Oberfläche einer verdünnten NaOH-Lösung gehen ließ. Wie das $Fe(OH)_3$-Sol ließ sich auch das letztere nur teilweise von NaOH durch Dialyse befreien, ohne seine Beständigkeit zu verlieren. Auch von der Blutkohle nimmt *Thorne* (mit *Pattison*, 1903) an, daß sie noch ansehnliche Mengen organischer Materie enthalte, und daß letztere ihr das hohe Adsorptionsvermögen verleihen. — Natürlich ist zu trennen zwischen Wissenschaft und Technik. Letzterer kann ev. die Reinheit nebensächlich sein. — Wasserlösliche Kolloide, aus Kohle gewonnen, stellten *K. A. Hofmann* und *W. Freyer*[9]) her, z. B. aus Ruß durch Oxydation mit $KClO_3$. Es sind trotz des kolloiden Charakters chemisch charakterisierbare Säuren $(C_{12}HO_2)n$ oder $(C_{11}H_3O_4)n$. Trotz ihrer hohen Dispersität ist das Adsorptionsvermögen nicht größer als das von Blutkohle. — Von den Graphitsäuren behauptet *L. Balbiano*[10]), daß es sich um Graphit handele, der CO_2, CO und Wasser adsorbiert hat. Hier also das Gegenteil von chemischer Definierbarkeit.

Andere Elemente. Ein Nickel-Sol erhielt *Wa. Ostwald*[11]) aus Nickelkarbonyl; kolloides Silizium *R. Astfalk* und *A. Gutbier*[12]) durch Reduktion

---

[1]) C. Paal und W. Hartmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **51**, 728 (1918).
[2]) H. Steyer u. C. Paal, Koll.-Zeitschr. **23**, 145 (1918).
[3]) A. Gutbier und G. L. Weise, Koll.-Zeitschr. **25**, 97 (1919).
[4]) Koll.-Zeitschr. **19**, 33, 291 (1916).
[5]) M. Raffo und G. Rossi, Koll.-Zeitschr. **14**, 131 (1914).
[6]) L. Sabbatani, Koll.-Zeitschr. **14**, 29 (1914).
[7]) S. Tschumanow, Koll.-Zeitschr. **14**, 321 (1914).
[8]) P. C. L. Thorne, Journ. Chem. Soc. London, **109**, 202 (1916).
[9]) K. A. Hofmann und W. Freyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 2078 (1920).
[10]) L. Balbiano, Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**, 191 (1916).
[11]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **15**, 204 (1914).
[12]) R. Astfalk und A. Gutbier, Koll.-Zeitschr. **15**, 23 (1914).

von SiO_2 mit Mg, K oder Na. Sie weisen aber darauf hin, daß es stark durch Silizide verunreinigt ist. — Zwei entgegengesetzt geladene (und sich deshalb beim Mischen ausflockende) Selen-Sole stellt *J. Meyer* dar[1]): Lösen von Selen in Hydrazinhydrat und Verdünnen mit Wasser[2]) oder Lösen in Na_2SO_3 und Säurezusatz. — *P. Pary*[3]) bestreitet, daß man z. B. durch $SO_2 + H_2S$ zu reinem kolloiden Schwefel gelangen könne. Er spricht von einer Polythionsäure. H_2S-Ueberschuß, CaO oder MgO macht solche Suspensionen haltbarer.

Einige Verbindungen. Ein negatives (grünes) Sol des RuS_2, das sich beim Stehen oder Dialysieren durch Oxydation in ein positives (rotes) Sol des RuS_4O_{10} umladet, erhielten *F. M. Jaeger* und *J. H. de Boer*[4]), indem sie bei 0° die Lösung eines Salzes des 4-wertigen Rutheniums mit frischem Schwefelammon versetzten. — Das negative kolloide Eisenhydroxyd, erhalten durch plötzliches Eingießen von positivem Eisenhydroxyd-Sol in NaOH-Lösung, behandelt u. a. *F. Powis*[5]). Wenn *Powis* findet, daß das normale positive Sol die Dialyse verträgt, nicht aber das negative, so kann man auf den Gedanken kommen, daß das aus ersteren nicht ganz entfernbare $FeCl_3$, welches seine Beständigkeit bedingt, doch in etwas anderer Art gebunden sei als der Stabilisator des negativen Sols. — Eines jener Sole, in welchen ein größerer Teil „echt gelöst" (hier 8 Proz. des einprozentigen Sols) ist, erhielt *J. D. Riedel*[6]), als er nach einer ähnlichen Methode wie *W. Prandtl* und *L. Heß* (1913) kolloide Vanadinsäure aus Orthovanadinsäureestern durch Verseifung mit Wasser herstellte. — Wegen der gleichzeitigen Entstehung zweier Fällungsprodukte sind die Versuche von *A. Mazzucchelli* und *D. Vita*[7]) erwähnenswert. Beim Mischen von $CaCl_2 + ZnCl_2$ mit $KFl + Na_2S$ entstand ein Kolloidgemisch von $CaFl_2 + ZnS$ in kolloiddisperser Form. Bei solchen Gemischen ist Gleichnamigkeit der Ladung Bedingung für die Möglichkeit einer Stabilität.

III. Die Formen der dispersen Teilchen.

Heterogen und homogen. Nachklänge des alten Streites sind zum Teil dadurch bedingt, daß die verschiedenen Forscher mit verschiedenem Instrumentarium an die Systeme herangehen: Mikroskop, Ultramikroskop oder sogar *Laue-Debye*-Apparatur. *V. Kohlschütter* („Erscheinungsformen") geht so weit in der Bewertung der Dispersoidologie, daß sich selbst *Wo. Ostwald*, der sich doch zu den Mitbegründern dieser Wissenschaft rechnen darf, etwas konservativ dagegen vorkommt[8]). *Kohlschütter* sagt:

[1]) J. Meyer, Zeitschr. f. Elektrochem. **25**, 80 (1919).
[2]) A. Gutbier und Emslander, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **47**, 466 (1914).
[3]) P. Bary, Compt. rend. **171**, 433 (1920).
[4]) F. M. Jaeger und J. H. de Boer, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **40**, 162 (1921).
[5]) F. Powis, Journ. Chem. Soc. London, **107**, 818 (1915).
[6]) J. D. Riedel, Riedel's Berichte **58**, 13 (1914).
[7]) A. Mazzucchelli u. D. Vita, Gazz. Chim. Ital. **50**, 232 (1920).
[8]) Koll.-Zeitschr. **22**, 77 (1918).

„Disperse Systeme sind immer heterogen." *Ostwald* findet hierin den Begriff „heterogen" zu weit ausgedehnt. Der Begriff der physikalisch-chemischen Heterogenität im Sinne der Phasenlehre werde erst bei relativ gröber dispersen Systemen zweckmäßig[1]). — Die große Verwirrung über Definitionsfragen, welche *Ostwald* andeutet, ist auch bis heute nicht beseitigt, eher sogar noch größer geworden, seitdem die Elektronik hinzugekommen ist. Oft genug ist eine Uebersetzung aus der Sprache des einen Darstellers in diejenige des andern notwendig.

Der Aggregatzustand, z. B. von hochdispersen Metallteilchen wird noch immer diskutiert. Zwar haben *P. Debye* und *P. Scherrer*[2]), welche eine auf pulverförmige Materie anwendbare röntgenographische Methode angaben, festgestellt, daß Amikronen von Gold, aufgebaut aus nur 150 Au-Atomen, schon das gleiche Kristallgitter zeigten wie makroskopische Goldkristalle. Aber trotz dieser starken Stütze für die älteren Annahmen von *P. P. v. Weimarn* muß man auf *Kohlschütter's* Worte (S. 222) hören, daß es vielleicht eine untere Größe gibt, wo man nicht mehr von verschiedenen Aggregatzuständen sprechen kann. „Daß die Unterschiede zwischen der festen und flüssigen Formart bei den kleinsten Dimensionen verschwimmen." Denjenigen, welche die Kontinuität lehren, muß natürlich *Kohlschütter's* Satz (S. 228) zu weit gehen: „Die kolloiden Teilchen auch sehr kristallisationsfähiger Stoffe befinden sich im Sol in einem zähflüssigen, amorph-festen Uebergangszustand." — Ohne Partei nehmen zu wollen, sei darauf hingewiesen, daß nach den Erfahrungen mit *O. Lehmann's* flüssigen Kristallen Gitterstruktur und flüssiger Zustand kein Widerspruch zu sein braucht. — Sofern es sich nicht um Gold und ähnliche Metalle handelt, sondern z. B. um frische SiO_2-Sole, wird der Widerstand gegen solche Anschauungen ein geringerer sein.

Kugelform der dispersen Teilchen hatte man in den ersten Rechnungen vorläufig angenommen. Aber dann regten sich bald Bedenken. Die Teilchen könnten anders gestaltet, brauchten auch nicht immer massiv zu sein. Bei *R. Ganz* scheint die Tendenz zu bestehen, die einmal behauptete[3]) annähernde Kugelform von Pt-, Au- und Ag-Teilchen auch weiter zu beweisen. Auch *Pogány*[4]) tritt dafür ein, indem er die von *G. Mie* (1908) gefundenen optischen Widersprüche dadurch zu beseitigen sucht, daß er andere Metallkonstanten bei 1 $\mu\mu$ dicken Goldschichten annimmt. Einen verzweifelten Kampf um die Kugelform von zerstäubtem Au, Ag, Hg, S, Se in Gasen (und um deren Dichtegleichheit mit den kompakten Stoffen) führt *F. Ehrenhaft*[5]) in seinen Beweisversuchen für die Existenz eines Subelektrons. Daß sich umgekehrt *Ehrenhaft's* Be-

---

[1]) Kolloidchem. Beih. **4**, 7 (1912).

[2]) P. Debye u. P. Scherrer, Physik. Zeitschr. **17**, 277 (1916). Gött. Nachr. 1918, 18. Vgl. auch Scherrer's Zusammenstellungen in Zsigmondy's „Kolloidchemie", 3. Aufl.

[3]) Ann. d. Phys. [4] **47**, 270 (1915); **61**, 465 (1920).

[4]) Pogány, Ber. d. Deutsch. phys. Ges. **18**, 298 (1916).

[5]) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. **18**, 352 (1917).

obachtungen durch einen schwammartigen Aufbau der Teilchen, durch Oxydationsprodukte usw. erklären lassen könnte, hat *W. König*[1]) gezeigt.

Zweifellos nicht runde Teilchen liegen vor in dem nach *W. Biltz* und *A. Ditte* hergestellten Vanadinpentoxydsol. Unter dem Einfluß des Fließens oder durch elektrische oder magnetische Kräfte ordnen sich die stabförmigen Teilchen und machen das Sol doppelbrechend. Gewisse $Fe(OH)_3$-Sole verhalten sich ebenso[2]). — *H. R. Kruyt*[3]) hat ultramikroskopisch die gestreckte Form der V_2O_5-Teilchen bestätigt. Ganz frisch bereitetes V_2O_5-Sol ist nach *W. Reinder's*[4]) nicht doppelbrechend, sondern wird es erst, wenn sich aus den anfänglich runden Amikronen nadelförmige gebildet haben. *Bergholm* und *Björnstahl*[5]) stellen auf diese Weise fest, daß die Schwefelteilchen in Solen, welche durch Oxydation von H_2S erhalten wurden, sphärisch sind; die durch Schwefelzerreibung mit Harnstoff erhaltenen dagegen unsymmetrisch, Im hohen Grad unsymmetrisch fanden sie auch die Teilchen von Goldhydrosolen, welche durch Reduktion erhalten worden waren. Das Doppelbrechendwerden eines Eisensols unter dem Einfluß eines Magneten, welches *Q. Majorana* (1902) festgestellt hatte (umfangreiche Literatur in *Zsigmondy's* „Kolloidchemie", 2. Aufl., 276) darf auch als Zeichen eines Nichtsphärischseins der Teilchen aufgefaßt werden. Die von *A. Schmauß* festgestellte Temperaturempfindlichkeit bringt *L. Tieri*[6]) in Zusammenhang mit Dispersitätsänderung. Die positive Doppelbrechung kann dabei in eine negative übergehen. — *H. Freundlich* machte einmal eine interessante Diskussionsbemerkung[7]): Im Kristall halten die Atome ganz bestimmte Punkte des Raumgitters besetzt. Beim amorphen Stoff sind die Moleküle ungeregelt gelagert. Nun wäre ein Mittelding zwischen Kristallen und Amorphem möglich, wobei die Atome der zusammengetretenen Moleküle noch nicht ins Raumgitter eingesprungen sind, sich aber doch schon bestimmte Richtungen andeuten. So könnten langgestreckte Schwärme beim Vanadinpentoxyd zustande kommen.

Sekundärteilchen oder „Vielteilchen", wie sie *W. Mecklenburg*[8]) später umgetauft hat, haben wohl einen derartigen Aufbau, wie ihn *Freundlich* schildert. Bei den Primär- oder „Einteilchen" sollte man dagegen die vollkommene Ausbildung eines Kristallgitters voraussetzen. *Mecklenburg* spricht bei den Sekundärteilchen von „inhomogenen Teilchenaggregaten". Dieser Ausdruck läßt nicht gleich erkennen, ob räumliche oder stoffliche Inhomogenität gemeint ist. Wahrscheinlich erstere. Die stoffliche kann natürlich hinzukommen und den Zusammentritt zum vollkommenen Gitter

[1]) W. König, Naturwiss. **5**, 373 (1917).
[2]) H. Disselhorst u. H. Freundlich, Elster- und Geitel-Festschr. 1915, 453; Physik. Zeitschr. **16**, 419 (1915); **17**, 117 (1916).
[3]) H. R. Kruyt, Koll.-Zeitschr. **19**, 161 (1916).
[4]) W. Reinders, Koll.-Zeitschr. **21**, 161 (1917).
[5]) Bergholm und Björnstahl, Physik. Zeitschr. **21**, 137 (1920).
[6]) L. Tieri, Atti R. Acc. Roma [5] **24** (I), 330 (1915).
[7]) H. Freundlich, Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 27 (1916).
[8]) W. Mecklenburg, Mitt. Mat.-Prüf.-Amt 1919, 110.

noch weiter stören. *R. Zsigmondy* [1]), der in einem sehr lesenswerten Aufsatz „Ueber einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie" die alten *Nägeli*'schen Anschauungen in modernisierte Fassung bringt, sieht in den Mizellverbänden das gleiche wie in den Sekundärteilchen. Ihre Bausteine: die Mizellen waren auch schon bei *Nägeli* kristalline Molekülkomplexe. Die Größe der Primärteilchen (in den Sekundärteilchen) bestimmt nach *Mecklenburg* hauptsächlich die Elektrolytempfindlichkeit koagulationsfähiger Lösungen. Von der Größe der Sekundärteilchen hinge dagegen, wenn auch nicht ausschließlich, der Trübungsgrad ab. Bei dem aus großen Sekundärteilchen bestehenden eingetrockneten $Fe(OH)_3$-Gel ist das Adsorptionsvermögen für Arsenik unabhängig vom äußeren Verteilungsgrad. *Mecklenburg* warnt selbst vor Verallgemeinerung. Eine vollkommene Durchlässigkeit für den Adsorbenden müsse jedenfalls hinzukommen. *Mecklenburg* hatte das gleiche Material in verschiedener Siebung verarbeitet. Wäre die Art der Aneinanderlegung der Primärteilchen zu Sekundärteilchen verschieden gewesen, so hätte er gewiß erhebliche Unterschiede erhalten. Dies ist besonders aus den Beobachtungen von *H. Freundlich* über den Adsorptionsrückgang zu schließen: Daß z. B. ein Farbstoff, der von einem Sol adsorbiert war, beim Zusammentritt der Teilchen teilweise wieder frei gelassen wird. Ein HgS- oder S-Sol, mit Neufuchsin koaguliert, läßt nach einiger Zeit ein Gröberwerden der Flocken erkennen, das mit Farbstoffabgabe an die Flüssigkeit verbunden ist[2]). Gleiches ist beim Altern von Solen und Gelen möglich. Wird hierbei der Zusammentritt so dicht, daß größere Primärteilchen entstehen, so muß die Abgabe am größten werden. Ev. vollkommene Verdrängung wie bei der Selbstreinigung der Kristalle. Aber bei sehr viel weniger dichtem Zusammentritt muß derartiges möglich sein, wenn nach *E. Abderhalden* sogar beim Zusammenlagern von Blutkörperchen von einem Adsorptionsrückgang gesprochen werden kann.

Locker aus zusammengelagerten Primärteilchen aufgebaute Sekundärteilchen hatten *S. Odén* und *E. Ohlon* [3]) bei der Elektrolytflockung von Ag- oder S-Solen erhalten. Denn sie ließen sich wieder zur ursprünglichen Primärteilchenanzahl peptisieren. Selbst in ausgeflockten Oelemulsionen ist eine bloße Zusammenlagerung der Tröpfchen, ohne daß es zur Verschmelzung kommt, möglich [4]). Auch *G. S. Walpole* [5]) erhielt solche zuweilen bei seiner eigenartigen Flockung von Oelemulsionen, die mit ungenügender HCl-Menge versetzt waren, durch Spuren von Gelatinelösung. Diese waren reversibel, im Gegensatz zu den eintropfigen.

Restformen. Sekundärteilchen brauchen nicht immer durch Zusammenlagerung von Primärteilchen entstanden zu sein. Bei chemischen Umwandlungen ist sogar die Entstehung eines Sekundärteilchens aus einem einzigen Primärteilchen möglich: Ist das Bromsilberkorn einer photo-

---

[1]) R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. **98**, 14 (1921).
[2]) H. Freundlich und E. Hase, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 417 (1915).
[3]) S. Odén u. E. Ohlon, Zeitschr. f. physik. Chem. **82**, 78 (1913).
[4]) F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 91, 186 (1914).
[5]) G. S. Walpole, Journ. Physiol. **47**, 14 (1914).

graphischen Platte zu einem vollkommenen Kristall ausgebildet, so ist es ein einziges Primärteilchen, nach der Bezeichnung der Kristallographen sogar ein einziges „Molekül". Bei der Entwicklung wird das Br weggenommen, also Raum zwischen den Ag-Atomen geschaffen. Zwar treten diese nun teilweise zusammen, wie es *Tammann* auch beim Gold beobachtete, als er eine Gold-Silber-Legierung, in welcher das Gold atomistisch verteilt sein konnte, mit HNO_3 vom Ag befreite. Aber es bildet sich (wenn die Entwicklung nicht ungewöhnlich langsam erfolgte) aus dem AgBr nicht ein einziges Primärteilchen von Agx, sondern ein mikroporöses Sekundärteilchen. Von der Holzkohle, von der *Rinne*'schen Baueritisierung gewisser Mineralien, von der Entglasung gilt das gleiche. Sekundärteilchen bilden sich beim Entgasen z. B. durch Glühen des Kalziumkarbonats oder -oxalats. *Kohlschütter* und *Walter*[1]) vergleichen solche Skelettbildungen von CaO mit der Gelbildung aus Solen. Das gilt natürlich nur dann, wenn man den Blick auf die Kondensation richtet und nicht etwa an eine Agglutination denkt. — Was hier im Großen eintritt, wird auch bei Ultramikronen möglich sein. — Die Pseudomorphosen der Mineralogen, welche durch chemische Umwandlung oder Modifikationsänderung entstanden, sind meistens als Sekundärteilchen aufzufassen.

Vorstufen in Flüssigkeiten. Irgendwelche geregelte räumliche Anordnungen zueinander können die dispersen Teilchen schon in den Flüssigkeiten annehmen, ehe es zu so dichten Aneinanderlagerungen kommt wie bei der Bildung von Sekundärteilchen. *G. Weißenberger*, welcher die ältere Literatur darüber zusammenfaßte[2]), erhielt solche „Strukturen überlagernder Art" in Suspensionen eines stark hydratisierten Aluminiumsilikats. Dazu scheint es nur dann zu kommen, wenn die Konzentration so hoch ist, daß eine räumliche Behinderung der freien Bewegung der Teilchen erfolgt. Bei den meisten Suspensoiden ist die Entfernung der einzelnen Teilchen, welche keine Wasserhülle mit sich tragen, zu groß. Aber „Trübungen" sind dazu disponiert. Bei einem Emulsoid, nämlich 1,5prozentiger Stärkelösung hat *W. R. Heß*[3]) nachgewiesen: Wird solche in einer Schale in drehende Bewegung gesetzt und dann spontan zur Ruhe übergehen gelassen, so kehrt sich vorher die Rotationsrichtung der Flüssigkeit mehrmals um. Diese elastischen Kräfte deuten auf eine vorhandene Struktur der Flüssigkeit hin.

Die sogen. flüssigen Kristalle verdienen hier wenigstens eine kurze Erwähnung, weil sich doch jedenfalls größere Moleküle oder auch Molekülkomplexe irgendwie zueinander ordnen. *W. Voigt*[4]) und *D. Vorländer*[5]) bestreiten allerdings die Beziehungen zum *Freundlich*'schen Vanadinpentoxyd-Sol. Die Deutung als Isodispersoide, welche *E. Baur*[6]) wieder

[1]) V. Kohlschütter u. Walter, Zeitschr. f. Elektrochem. **25**, 159 (1919).
[2]) G. Weißenberger, Koll.-Zeitschr. **29**, 113 (1921).
[3]) W. R. Heß, Koll.-Zeitschr. **27**, 154 (1920).
[4]) W. Voigt, Physik. Zeitschr. **17**, 76, 128, 152 (1916).
[5]) D. Vorländer, Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 516 (1919).
[6]) E. Baur, Jahrb. d. Chem. **25**, 362 (1916).

versucht hatte, wird von *Vorländer* abgelehnt. Das Gebiet ist noch sehr strittig. *O. Lehmann*, dessen Publikationen nicht zitiert werden können, weil sie allzu zahlreich sind, hätte wahrscheinlich mehr Freunde für sein an sich sehr interessantes Phänomen gewonnen, wenn er sich nicht auf den Namen „flüssige Kristalle" verbeißen würde. *W. Voigt* sagt: Die Bausteine der Kristalle sind die Atome; diejenigen der isotropen Flüssigkeiten aber Moleküle. — Vielleicht regen *Freundlich's* Worte dazu an, auch hier Brücken zu suchen.

Gallertstruktur. Bezüglich der Elemente der Gelatinegallerte sind die alten Gegensätze noch bestehen geblieben. *H. Procter, W. Pauli* sehen darin ein homogenes System: eine feste Lösung. *J. R. Katz* [1]) hat alles zusammengestellt, was dafür spricht. Das Heterogene betonen *W. B. Hardy, Wi. Ostwald, Wo. Ostwald, R. Zsigmondy, W. Bachmann, S. C. Bradford, D. J. Lloyd.* Die Mehrzahl der letzteren denkt an eine Netz- oder Zellstruktur der festen, von Flüssigkeit durchtränkten Substanz. Für *Wo. Ostwald* ist es dagegen ein System zweier flüssiger Phasen, zwischen welchen eine Grenzflächenspannung besteht. Für *E. Hatschek* [2]) sprechen Untersuchungen über die elastischen Eigenschaften gegen letztere Annahme. *S. C. Bradford* [3]), der sehr kleine Gelatineteilchen in kristallisierter Form erhalten haben will, rechnet trotz *Scherrer's* Widerspruch mit einer Kristallisation bei der Gallertbildung. Es bilde sich gewissermaßen ein Kugelhaufen. Dies läßt die Frage offen, ob die Sphärite selbst zu einem Gerüstwerk verbunden seien. Natürlich greifen auch Verallgemeinerungen von Beobachtungen, welche man an tatsächlich fibrillär, sogar kristallin aufgebauten Gelen von Seifen, Baryummalonat, Fibrin usw. gemacht hat, auf dies Gebiet hinüber [4]). Hierbei ist natürlich große Vorsicht geboten wie bei allen Verallgemeinerungen. — Daß das Wort „Gel" in einem zu verschiedenen Sinn angewandt wird, betont *G. Weißenberger* [5]). Nur die Gallerten gehörten ihrem Dispersitätsgrade nach zu den Kolloiden, sehr viele Koagulationsprodukte haben dafür jedoch eine zu geringe Dispersität. Das Wort Gel möchte er nur angewandt wissen auf das, was bisher auch als Gallerte bezeichnet wurde. Für das andere schlägt er das Wort Koagel (statt Koagulum) vor.

Teilchengröße in Solen. *Wo. Ostwald's* Lehre von der Polydispersität trägt weitere Früchte. In Gemeinschaft mit *E. Navassart* [6]) weist er noch deutlicher nach, daß z. B. in einer wässerigen Tanninlösung Moleküle neben den Molekülkomplexen vorhanden sind. Gleiches gilt (*L. Michaelis*) für manche Lösungen organischer Farbstoffe. Besonders *The Svedberg* (1911) hatte betont, daß meist mit der Feststellung der mittleren Größe sehr wenig getan sei. Sedimentationsgeschwindigkeit und *Brown*'sche

[1]) J. R. Katz, Kolloidchem. Beih. 9, 1 (1917).
[2]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 28, 213 (1921).
[3]) S. C. Bradford, Koll.-Zeitschr. 28, 214 (1921).
[4]) W. Barratt, Koll.-Zeitschr. 28, 217 (1921).
[5]) G. Weißenberger, Koll.-Zeitschr. 25, 230 (1919).
[6]) E. Navassart, Kolloidchem. Beih. 5, 299 (1914).

Bewegung sind bisher benutzt worden, um Klärung über die Größenverhältnisse dieser Einzelteilchen zu erlangen[1]).

IV. Optik.

Optisch leere Flüssigkeiten. Die Angabe von *W. Spring, A. Coehn* u. a., daß Wasser und einige Salzlösungen doch ohne Tyndalltrübung erhalten werden könnten, war noch einmal von *W. Kangro*[2]) bestritten worden. Nach *P. Wolski*[3]) sind jedoch selbst konzentrierte wässerige Lösungen von anorganischen Salzen, Säuren, Basen, von Zucker, Saccharin, Zitronensäure optisch leer, wenn sie ein geeignetes Kollodiumfilter passiert haben. *Wo. Ostwald* warnt vor Uebertragung dieser Aussage, die sich auf Beobachtung von nur 45 μ dicken Schichten bezieht, auf dickere Schichten. Auch sollte die Beobachtung mit dem Auge durch photographisches Verfahren ersetzt werden. *J. Traube* und *P. Klein*[4]) finden Submikronen in wässerigen Lösungen von Benzol, Chloroform, Phenol und vielen anderen Stoffen. Beim Auflösen von NaCl in Wasser sollen sich vorübergehend Submikronen in der konzentrierten Lösung bilden.

Himmelsblau. *Ostwald's* Warnung scheint berechtigt, wenn man daran denkt, daß verschiedene Forscher schon lange das Himmelsblau auf eine zerstreuende Wirkung der Luftmoleküle zurückführen wollten. Nach *J. R. Strutt*[5]) ist die Annahme von Staubteilchen dazu unnötig. Bei Laboratoriumsversuchen kann man auch in vollkommen reiner Luft eine Zerstreuung von blauem Licht beobachten. In anderen Gasen verändert sie sich. Auch *M. v. Smoluchowski*[6]) fand diese „Molekulartrübung" in reinster Luft. Eine von *Wood* vermutete Nebelbildung erklärt *Strutt*[7]) bei seinen Versuchen für ausgeschlossen. — Damit wäre die Tyndalltrübung nicht mehr durchgehend typisch für Kolloide. Es kommt auf die Schichtdicken an.

Ein Tyndall-Photometer gab *W. Mecklenburg* an und benutzte es bei seinen Zinnsäureuntersuchungen zum Studium der Koagulationsvorgänge[8]). *F. Sekera* vereinfachte diese Apparatur[9]). Tyndallmetrische Messungen in einfarbigem Licht, welche *Mecklenburg*[10]) ausführte, stehen innerhalb gewisser Grenzen im Einklang mit der Forderung der *Ray-*

---

[1]) A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. Chem. **94**, 193 (1915); S. Odén, Koll.-Zeitschr. **26**, 100 (1919).

[2]) W. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 257 (1914).

[3]) P. Wolski, Kolloidchem. Beih. **13**, 137 (1920); auch Le Blanc, Ber. math.-phys. Kl. Sächs. Ak. **72**, 24 (1920).

[4]) J. Traube u. P. Klein, Koll.-Zeitschr. **29**, 236 (1921).

[5]) J. R. Strutt, Proc. Roy. Soc. London **94** A, 453 (1918).

[6]) M. v. Smoluchowski, Bull. Ac. Crac. 1916, 218.

[7]) J. R. Strutt, Phil. Mag. [6] **36**, 20 (1918).

[8]) W. Mecklenburg, Koll.-Zeitschr. **14**, 172 (1914).

[9]) F. Sekera, Koll.-Zeitschr. **28**, 172 (1921).

[10]) W. Mecklenburg, Koll.-Zeitschr. **25**, 149 (1914).

leigh'schen Theorie, daß die Menge des in einem trüben Medium zerstreuten Lichtes der vierten Potenz der Wellenlänge des Lichts umgekehrt proportional sein soll. Daß das Tyndallphänomen im hohen Grade vom Dispersitätsgrad abhängig sei, war theoretisch vorauszusehen. Aber auch Form und Struktur der Teilchen sind hier stark wirksam. Trotz der eingehenden Untersuchungen von *Mecklenburg*[1]) fehlt noch die Erklärung.

Die Nephelometrie ist bei vielen mikrochemischen Methoden immer mehr in Mode gekommen. *W. R. Bloor*[2]) baute das *Dubosq*-Kolorimeter zu einem Nephelometer um. *H. Kleinmann*[3]) wandelte das Chromophotometer von *Plesch* in ein Nephelometer um und verwendete es zu Phosphorsäurebestimmungen[4]) usw. Eine ganze Reihe von verwendbaren Reaktionen gab *Ph. A. Kober*[5]) an. Es muß jedoch immer wieder vor allzugroßem Vertrauen auf diese Methoden gewarnt werden, da der gleiche Dispersitätsgrad in den zu untersuchenden Flüssigkeiten sehr schwer zu erreichen sein wird. *Embden* rechnet deshalb bei seinen Mikrophosphorsäurebestimmungen mit einem Fehler von 10 Proz. In andern Fällen dürfte er weit höher steigen können. Wenn *H. Bechhold*[6]) bei kolloiden SiO_2-Präparaten gute Uebereinstimmungen mit der Nephelometer- und der Ultrafiltermethode gehabt hat, so ist dies natürlich eher verständlich. Denn er bestimmte nicht die Menge, sondern die Teilchengröße. Für die Mengenbestimmung mußte man Methoden ausarbeiten, welche gleiche Teilchengröße garantierten. Das versuchten *A. B. Lamb, P. W. Carleton, W. B. Weidrum*[7]) beim Chloridnachweis durch AgCl, indem sie letzteres in einer Alkohol-Wasser-Mischung durch $^1/_2$-stündiges Erwärmen auf 40° bis zum Trübungsmaximum reifen ließen. Es ist zu bedenken, daß *Svedberg* gezeigt hat, daß beim kolloiden Gold ein noch weiteres Reifen eine Abnahme der Farbkraft bedingt. Bei der AgCl-Trübung kann es ebenso sein. — Bei entsprechenden kolorimetrischen Methoden zur Bestimmung von Kolloidmengen ist natürlich der Dispersitätsgrad ebenso zu berücksichtigen. Ob der Zusatz von Schutzkolloiden, wie er bei den Azetylenbestimmungen von *E. R. Weaver*[8]) und von *A. Schulze*[9]) benutzt wurde, gleichen Dispersitätsgrad gewährleistet, ist noch fraglich. Man bedenke nur, daß es in der photographischen Praxis auch nicht möglich ist, AgBr-Gelatine-Emulsionen von stets gleichem Reifungsgrad zu erhalten. — *N. Bach* benutzte eine Art Nephelometrie zur Bestimmung des Flockungsvermögens von Elektrolyten: Diejenige Anzahl ccm Normallösung der Elektrolyten, welche zur Herbeiführung eines bestimmten Trübungsgrades in einer bestimmten kolloiden Lösung notwendig sind,

---

[1]) W. Mecklenburg, Koll.-Zeitschr. **14**, 172 (1914); **15**, 149 (1914); **16**, 97 (1915).
[2]) W. R. Bloor, Journ. Biol. Chem. **31**, 145 (1915).
[3]) H. Kleinmann, Koll.-Zeitschr. **27**, 236 (1920).
[4]) Biochem. Zeitschr. **99**, 115, 150 (1919).
[5]) Ph. A. Kober, Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 75 (1918).
[6]) H. Bechhold, Chem.-Ztg. **45**, 1249 (1921).
[7]) A. B. Lamb, P. W. Carleton u. W. B. Weidrum, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 251 (1920).
[8]) E. R. Weaver, Journ. Franklin-Inst. **181**, 408 (1916).
[9]) A. Schulze, Zeitschr. f. angew. Chem. **29**, I, 341 (1916).

werden als die „Opazitätszahl" dieser Elektrolyten bezeichnet[1]). Hierbei wird man auf die Schnelligkeit des Zusatzes zu achten haben. — *S. E. Sheppard* gibt die Trübung von Gelatine-, Zellulose-, Firnislösungen nach der Tiefe an, in welcher ein eingetauchtes feines Netz unkenntlich wird[2]).

Die Farbe-Dispersitätsgradregel illustriert *R. E. Liesegang*[3]) durch den Versuch: Hydrochinonlösung wird zu einer $AgNO_3$-haltigen Gelatinelösung gegeben und hiervon kurz hintereinander etwas auf Glas rasch erstarren gelassen. Der erste Auftrag bleibt fast farblos. Dann folgen in der Durchsicht Gelb, Orange, Braun, Oliv, Grünschwarz, undurchsichtiges Schwarz. Aehnliche Farbänderungen wie bei der Flockung der Hydrosole des Silbers, Goldes und anderer Metalle[4]) zeigt sich auch bei der Flockung von Sulfidhydrosolen[5]); ferner dann, wenn die disperse Phase ein Dielektrikum ist, z. B. kolloider Schwefel[6]). — Die verschiedenen Farben des Kupferoxyduls bei der *Fehling*'schen Reaktion stehen damit im Zusammenhang[7]). Auch die bei der Melaninreaktion (Tyrosin plus Tyrosinase) auftretenden Färbungen sollen sich (fast) allein durch den Dispersitätsgrad unterscheiden[8]). Es liegen sogar Versuche vor, die Gültigkeit der Farbe-Dispersitätsgradregel auszudehnen auf nicht kolloide Systeme: auf „Atome und Ionen"[9]). — Aber anderseits regen sich Bedenken gegen die Regel überhaupt. *K. Voigt*[10]) und *J. Lifschitz*[11]) weisen darauf hin, daß man neben dem Dispersitätsgrad die Teilchengestalt und ferner deren innere Struktur und Oberflächenbeschaffenheit nicht vernachlässigen dürfe, wenn auch der erste Faktor die beiden andern bedeutend überträfe. Für *N. Peskow*[12]) ist die „Verteilung der As_2O_3-Teilchen im Raum" (er meint die Art der Sekundärteilchenbildung) im höheren Grade maßgebend für die Farbe als die Größe der (Primär-) Teilchen.

Farbe der Einzelteilchen. *R. Fürth's* Spektralphotometrie der Farben ultramikroskopischer Einzelteilchen[13]) beruht in der Hauptsache auf der Einschaltung von Farbfiltern in den Lichtkegel des Paraboloidkondensors. Er photometriert mit Hilfe von Nikols. Die spektralen Kurven der in Luft oder Wasser untersuchten Au- und Ag-Teilchen zeigen mit einigen Ausnahmen das von *G. Mie* (1908) geforderte Verhalten. Bei Verwendung eines Analysators vor dem Mikroskopokular zeigt sich bei manchen Ag-Teilchen (nicht bei Au) eine Farbänderung beim Drehen des Ana-

[1]) N. Bach, Journ. Chim. phys. 18, 46 (1920).
[2]) S. E. Sheppard, Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 167 (1920).
[3]) R. E. Liesegang, Zeitschr. f. wiss. Phot. 14, 343 (1915).
[4]) Vgl. d. Zusammenstellung von Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 2, 414 (1911).
[5]) F. V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. 27, 172 (1920).
[6]) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. 27, 223 (1920).
[7]) M. H. Fischer u. O. Hooker, Int. Sug. Journ. 21, 76 (1919).
[8]) H. Haehn, Koll.-Zeitschr. 29, 125 (1921).
[9]) F. Kirchhof, Koll.-Zeitschr. 22, 98 (1917).
[10]) K. Voigt, Koll.-Zeitschr. 15, 84 (1914).
[11]) J. Lifschitz, Koll.-Zeitschr. 22, 53 (1918).
[12]) N. Peskow, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 46, 1619 (1914).
[13]) S B. Akad. Wien. Math.-nat. Kl. IIa 127, 1 (1918).

lysators. Wahrscheinlich sind die im Gleichstrombogenlicht in Luft (im Gegensatz zu jenen in Edelgasen) zerstäubten Teilchen keine Kugeln. *F. Ehrenhaft*[1]) findet bei dem elektrisch in Argon oder Stickstoff zerstäubten Gold, bei dem also Kugelgestalt wahrscheinlich sein dürfte, eine nahe Beziehung zwischen Farbe der Einzelteilchen und Fallgeschwindigkeit. Die aus der *Brown*'schen Bewegung abgeleiteten Werte fügen sich nicht ganz in diesen Vergleich. — Wegen ihren höheren Reflexionsvermögens sind die von *G. Laski*[2]) benutzten submikroskopischen Ag-Teilchen besser geeignet zu solchen Versuchen. Vollkommene Dichte und Kugelgestalt hoffte sie zu erzielen durch elektrische Zerstäubung in reinstem trocknen Stickstoff. Die Teilchen fallen um so langsamer, je kurzwelliger das von ihnen ausgestrahlte Licht ist. Fast übereinstimmend aus den Fallgeschwindigkeiten und den Farben lassen sich folgende Radien in Werten $\times 10^{-6}$ cm für das Silber berechnen: Purpur 4—5, Blau 5—6, Grün 6—7, Gelbgrün 7—7,5, Gelb 7,5—9, Orangegelb 9—10, Orange 10—13. Im gleichen Sinn nimmt, wie zu erwarten, die *Brown*'sche Bewegung ab: Bei Blau und Grün wird die Fallbewegung im Gase fast durch die *Brown*'sche Bewegung überdeckt. Orange hat dagegen deutliche Fallbewegung. Bei Teilchen mit weniger als $4 \cdot 10^{-6}$ cm Radius versagen vorläufig diese Größenbestimmungen.

Das Drehungsvermögen der polydispersen, d. h. sowohl freie Moleküle wie Molekülkomplexe enthaltenden Tannin-Sole ist nach *E. Navassart*[3]) eine Funktion des Dispersitätsgrades. Dagegen macht *J. Lifschitz*[4]), der überhaupt in einer Auseinandersetzung mit *Wo. Ostwald* die Bedeutung des Dispersitätsgrades für die optischen Phänomene herabsetzen möchte, einige Einwände. Er bevorzugt eine Deutung durch freie chemische Veränderungen: Assoziation, Solvation, Komplexbildung usw. — Die Multirotation, d. h. die Veränderung der optischen Drehung beim Altern einer Gelatinelösung studierte *Wo. Ostwald*[5]).

Lichtbrechung und Dichte einer kolloiden Zerteilung für eine bestimmte Wellenlänge hängen in linearer Funktion vom Volumprozentgehalt an disperser Phase ab[6]). Die spezifische Refraktion einer Anzahl kolloiddisperser Systeme für eine bestimmte Wellenlänge läßt sich annähernd additiv aus der ziemlich konstanten spezifischen Refraktion von disperser Phase und Dispersionsmittel, wahrscheinlich selbst bei Dispersitätsänderungen berechnen[7]). Daß die Molekularrefraktion tatsächlich weitgehend unabhängig vom Dispersitätsgrad zu sein scheint, bestätigt *J. Lifschitz*[8]). Auch bei farbigen Suspensionen hat der Dispersitätsgrad nur einen ganz minimalen Einfluß auf das Brechungsvermögen[9]).

---

[1]) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. **15**, 592 (1914); **16**, 227 (1915).
[2]) G. Laski, Ann. d. Phys. [4] **53**, 1 (1917).
[3]) E. Navassart, Kolloidchem. Beih. **5**, 299 (1914).
[4]) J. Lifschitz, Koll.-Zeitschr. **22**, 53 (1918).
[5]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **17**, 113 (1915).
[6]) R. Wintgen, Kolloidchem. Beih. **7**, 251 (1915).
[7]) G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. **20**, 7 (1917).
[8]) J. Lifschitz, Koll.-Zeitschr. **22**, 133 (1918).
[9]) J. Lifschitz, Koll.-Zeitschr. **26**, 10 (1920).

V. Kolloidchemie der Indikatoren.

Ein Anschluß dieses von *Wo. Ostwald* ins Leben gerufenen Problems direkt an die Optik, ein Vorgreifen vor das Koagulationskapitel ist erlaubt in einer Darstellung, die sich möglichst fern hält vom Lehrbuchcharakter. Feinde und Freunde sind für die *Ostwald*'sche Auffassung geblieben. Der Berichterstatter muß jenseits von Feindschaft und Freundschaft stehen.

Die kolloidchemische Deutung des Farbenumschlags war von *Ostwald* 1912 vorsichtig dargestellt worden: „Dispersoidchemische Vorgänge spielen dabei eine wichtige, in manchen Fällen vielleicht ausschlaggebende Rolle." Dafür gibt *Wo. Ostwald*[1]) wichtige Belege an dem auffälligen Beispiel des Kongorubins (Na-Salz der Benzidindisazo-β-naphthol-sulfonaphthionsäure). Der Umschlagspunkt ist annähernd derselbe wie bei Kongorot. Außer Säuren bewirken aber auch viele Neutralsalze, alkalisch reagierende Salze (Na_2CO_3) und Alkalien selbst [$Ba(OH)_2$] einen Umschlag der weiß-roten Lösung in Blauviolett bis Blau. Durch Verdünnung oder Erwärmung werden die blauen Lösungen wieder rot. Allerdings durfte der Ueberschuß an Fällungsmitteln nicht zu groß sein. Gegenüber den roten Teilchen sind die blauen stets gröber. Minimale Mengen von Schutzkolloiden hemmen den Umschlag des roten in blauen Rubin. Die Reihenfolge der Schutzwirkung ist (abgesehen von Gelatine) praktisch die gleiche wie beim Gold, nämlich: Stärke > Albumin > Hämoglobin > Kasein. — Noch umfassenderes Material trägt *Wo. Ostwald* in einer Monographie[2]) zusammen: Der Dispersitätsgrad des Kongorubins in wässeriger Lösung steht zwischen den für kolloide und Molekulardispersoiden charakteristischen Grenzen. Die Wirkungen der verschiedensten Elektrolyte einschließlich der Säuren und Basen auf den Farbumschlag des Kongorubins verlaufen nach den für die typischen Elektrolytfällungen suspensoider Kolloide geltenden Gesetzen. Bei den quantitativen Untersuchungen zeigt sich ein Einfluß des Alters der Lösungen und anderer Faktoren. Ein ähnlicher Einfluß von Aenderungen des Dispersitätsgrades spielt wahrscheinlich auch bei manchen anderen Indikatoren.

Bestreitungen der Bedeutung des Dispersitätsgrades trug *N. E. Pihlblad*[3]) vor. *A. Hantzsch*[4]) stellt sich auf den rein chemischen Standpunkt. *J. Lifschitz* und *G. Beck*[5]) bestreiten nicht (mehr) die wichtige Rolle der Dispersitätsänderungen, betonen jedoch, daß weitaus der größte Teil der als Variochromie, Polychromie usw. bezeichneten Phänomene vorläufig chemisch durch Nebenvalenzbetätigung, Chromoisomerie usw. zu deuten seien. Trotz manches gegenseitigen Entgegenkommens stehen sich also

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **24**, 67 (1919).
[2]) Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. **10**, 179 (1919).
[3]) N. E. Pihlblad, Diss. (Upsala 1918).
[4]) A. Hantzsch, Koll.-Zeitschr. **15**, 79 (1914).
[5]) J. Lifschitz u. G. Beck, Koll.-Zeitschr. **26**, 58 (1920).

hier, ähnlich wie bei der Gruppe *J. Loeb, W. Pauli* usw. einerseits und den fast ausschließlichen Dispersoidologen anderseits, die beiden Anschauungen schroff gegenüber. Auch hier dürfen wir wohl einen Pontifex aus der Reihe der Elektronologen erwarten.

Anwendungen der Kongorubin-Reaktion von *H. Lüers*[1]) und *M. R. Bonsmann*[2]) zur Untersuchung von Zerebrospinal- und anderen Körperflüssigkeiten an Stelle der *Lange*'schen Goldsol- oder der *Emanuel*-schen Mastixreaktion. Die Rubinzahlen sind etwas höher als die Goldzahlen, so daß man nicht ganz so geringe Kolloidmengen nachweisen kann. *G. Wiegner* benutzt die analoge Salzempfindlichkeit des neutralen Azolithmins in der Bodenanalyse[3]). — *R. Haller*[4]) untersucht das Verhalten des Kongorubins zu Gespinstfasern.

VI. Viskosität.

Apparatur. *O. Faust* gibt ein Viskosimeter an, bei dem der allseitige Druck auf 3000 kg pro Quadratzentimeter gesteigert werden kann[5]). Im Viskometer von *Cochius* (für organische Kolloide, zähflüssige Oele usw.) mißt man die Zeit, die eine Luftblase gebraucht, um in einer mit der zu messenden Flüssigkeit gefüllten, senkrecht stehenden Röhre eine bestimmte Anzahl von Zentimetern hochzusteigen. Die Zahlen sind jedoch nicht ohne weiteres vergleichbar, weil man meist versäumt, die Röhrenweite anzugeben. *Faust* berechnet den Einfluß verschiedener Weiten. Es läßt sich im allgemeinen das *Poiseuille*'sche Gesetz anwenden. Bei weiteren Röhren ist die Aufstiegzeit in weiten Grenzen unabhängig von der Blasengröße[6]). — Das *Mac Michael*'sche Torsionsviskosimeter enthält die zu untersuchende Flüssigkeit in einer rotierenden Schale. Eine Scheibe, welche an einer Saite hängt und in die Flüssigkeit eintaucht, gerät je nach dem Zähigkeitsgrad der Flüssigkeit in Rotation[7]). — *W. C. Cope* schlägt vor, die Zentrifugalkraft an Stelle der Schwerkraft treten zu lassen[8]).

Anwendung. Namentlich *Wo. Ostwald* hat die Viskosimetrie als wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung bei technischen Vorgängen einzuführen versucht. So zum Studium des Abbindens des Gipses[9]), der Backfähigkeit der Mehle[10]) usw. — Zur Messung der Solvatation (Quellung) in Kolloiden werden drei Methoden benutzt: 1. *Hofmeister's* Gewichtsmethode: Bestimmung der Menge des aufgenommenen oder ab-

---

[1]) H. Lüers, Koll.-Zeitschr. 27, 177 (1920).
[2]) M. R. Bonsmann, Koll.-Zeitschr. 29, 309 (1921).
[3]) G. Wiegner, Chem.-Ztg. 45, 200 (1921).
[4]) R. Haller, Koll.-Zeitschr. 27, 188 (1920).
[5]) O. Faust, Zeitschr. f. physik. Chem. 86, 479 (1914).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chem. 93, 758 (1919).
[7]) W. H. Herschel, Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 282 (1920).
[8]) W. C. Cope, Journ. Ind. Engin. Chem. 9, 1046 (1917).
[9]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 27, 78 (1920).
[10]) Koll.-Zeitschr. 26, 26 (1919).

gegebenen Quellungsmittels. 2. *M. H. Fischer's* Volummethode: Die Volum- oder Längenveränderung wird bestimmt. 3. *Wo. Ostwald's* Viskositätsmethode: Messung der durch die Quellung veränderten inneren Reibung. Die Uebereinstimmung von 1 und 3 ergibt sich aus Untersuchungen von *H. Lüers* und *Wo. Ostwald* am Kleber [1]). Solche an Gerstenmehlsuspensionen ergeben auch eine Uebereinstimmung zwischen 2 und 3. So schließen *H. Lüers* und *M. Schneider*, daß alle drei Methoden in gleich vollkommener Weise ihren Zweck erfüllen [2]). — Einige Bedenken gegen zu weitgehende Schlüsse aus Viskositätsmessungen äußert *The Svedberg* [3]): Kleinere Teilchen tragen wahrscheinlich mehr Wasser als Hülle mit sich. Deshalb könnte ein höher disperses Kolloid größere Reibung zeigen. [Bis zu welchem Maß sich auch hier die Wasserhüllentheorie neben der Dipol-Theorie von *Born*, *Lertes* u. a. erhalten wird, ist noch abzuwarten.] Mit der Zunahme der Wasserhülle verhält sich schließlich ein Suspensoid immer mehr wie ein Wassertropfen und nähert sich damit immer mehr dem durch die Oelemulsion repräsentierten Grenzfall [4]). — *J. A. Gann* [5]) zeigte, daß die nach der Durchflußmethode gemessene Zähigkeit des reinen $Al(OH)_3$-Sols übereinstimmend mit der Theorie von *A. Einstein* und *E. Hatschek* geradlinig mit dem $Al(OH)_3$-Gehalt wächst. Beim koagulierten Sol nimmt sie dagegen sehr viel rascher zu. *Gann* maß daneben die Zähigkeit mit Hilfe der Dämpfung einer schwingenden Scheibe [6]). Nur bei reinen Solen herrschte genügende Uebereinstimmung. Bei den koagulierten gab dagegen die Dämpfungsmethode sehr viel höhere Werte. Nach älteren Angaben von *Hatschek* ließ sich dies erwarten. „Wenn man auch nach *Hatschek's* Theorie den nach der Durchflußmethode gewonnenen Werten weit mehr Zutrauen schenken darf, so ist doch zu bedenken, daß der Zusammenhang zwischen Zähigkeitszunahme und Koagulation noch nicht eindeutig festgelegt ist. Die vorerst noch angenommene Proportionalität zwischen beiden ist noch hypothetisch." — *Hardy* bezweifelt [7]), daß sich die von *Einstein* und *Hatschek* aufgestellten Formeln auf andere als die einfachsten Hydrosole und Suspensionen anwenden ließen. *E. Hatschek* gibt zu, daß keine Viskositätsformel auf Systeme angewandt werden könne, welche mehrere Eigenschaften eines elastischen festen Körpers haben. Die genannten Formeln gelten für Suspensionen von sphärischen starren Teilchen, nicht aber für Emulsionen. Letztere erfordern eine durchaus andere Formel [8]). — Nach einer Formel von *A. Einstein* läßt sich aus der Viskosität einer kolloiden Lösung und der ultramikroskopisch bestimmten Teilchenzahl

---

[1]) H. Lüers u. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 27, 34 (1920).
[2]) H. Lüers u. M. Schneider, Koll.-Zeitschr. 28, 1 (1921).
[3]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 28, 198 (1921).
[4]) E. Hatschek, Biochem. Journ. 10, 325 (1916); Sv. Arrhenius, Medd. Nobelinst. 3, Nr. 13 (1916).
[5]) J. A. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 63 (1916).
[6]) Vgl. auch den Apparat von Mac Michael, Journ. Ind. Engin. Chem. 7, 961 (1915).
[7]) W. B. Hardy, Proc. Phys. Soc. London 28, 99 (1916).
[8]) E. Hatschek, Proc. Phys. Soc. London 28, 250 (1916).

das Volumen der einzelnen Teichen berechnen. Tatsächlich sind aber die für Eisenhydroxyd und Molybdänblausole berechneten Volumina wesentlich größer als die am festen Stoff ermittelten. Das wird durch die Anlagerung von Molekülen des Dispersionsmittels an das Dispersoid erklärt [1]). *E. Rothlin* bemängelt in seiner Zusammenfassung der bisherigen Methodik, daß man die Messungen mit dem Viskosimeter von *Wi. Ostwald* bisher meist nur vorgenommen hatte mit dem von der Flüssigkeitssäule selbst erzeugten Druck. Variationen des Druckgefälles bzw. der Durchflußgeschwindigkeiten fehlten, und damit auch der Nachweis des Verhaltens der Produkte p t (Druck mal Ausflußzeit). Unberechtigterweise wurde die Gültigkeit des *Poiseuille*'schen Gesetzes für die untersuchten kolloiden Lösungen vorausgesetzt. Das Resultat der Messungen wurde meist als innere Reibung bezeichnet, was physikalisch nur zulässig ist, wenn das allgemeine Strömungsgesetz Anwendung findet. Auf Grund seiner Messungen mit dem Viskosimeter von *W. R. Heß* schließt *Rothlin*, daß die Dämpfungsmethode bei der Viskositätsbestimmung speziell von hydrophilen gallertbildenden Kolloiden unregelmäßigere Resultate gibt als die Transpirationsmethode. Beim Strömen durch kapillare Röhren verhalten sich die verschiedenen hydrophilen Emulsionskolloide prinzipiell verschieden: Kasein, Gummiarabikum folgen dem allgemeinen Strömungsgesetz. Besonders die gallertbildenden Emulsoide zeigen dagegen ein abweichendes Verhalten. Zu letzteren gehören Gelatine, Eierklar, unlösliche Stärke, Agar, Seife. Die Abweichung vom *Poiseuille*'schen Strömungsgesetz macht sich mit abnehmendem Druckgefälle immer stärker bemerkbar: Die relativen Werte des Strömungswiderstandes bzw. die Produktenzahlen p t bleiben nicht konstant, sondern wachsen progressiv mit der Abnahme des Druckgefälles bzw. der Durchflußgeschwindigkeit (infolge einer Disproportionalität zwischen dem treibenden Druck und dem Strömungswiderstand). Bei diesen Emulsoiden lassen sich regelmäßig zwei Druckgebiete mit verschiedenen Strömungsverhältnissen unterscheiden. In einem „oberen" Druckbereich hat das *Poiseuille*'sche Strömungsgesetz entweder volle oder relative Gültigkeit. Hier arbeitet man unter optimalen Messungsverhältnissen für die Bestimmung der inneren Reibung. In einem „unteren" bzw. „kritischen" Druckgebiet hat dieses Gesetz keine Gültigkeit. Exakte Messungen sind hier nicht mehr möglich. Zur Erklärung dieses Verhaltens gewisser hydrophiler Kolloide nimmt *Rothlin* das Vorhandensein von elastischen bzw. Kohäsionskräften an, die den relativen Strömungswiderstand vor allem bei niederem Druckgefälle stark erhöhen. Die Verschiebungselastizität ist eine Eigenschaft, die den gallertbildenden Kolloiden eigen und für den festen Aggregatzustand charakteristisch ist. Demnach mißt die Viskosimetrie bei den genannten gallertbildenden Kolloiden je nach der angewandten Methodik Widerstandskräfte, die nur im „oberen" Druckgebiet allein auf Reibungskräfte zu beziehen sind, im „unteren" Druckgebiete besteht der Strömungswiderstand aus Reibungs- plus Kohäsionskräften [2]). — Daß sich

[1]) E. H. Büchner, Akad. v. Wet. Amsterdam **24**, 267 (1915).
[2]) Biochem. Zeitschr. **98**, 34 (1919).

die Viskosität disperser Systeme theoretisch zusammensetze aus zwei Einzelfaktoren, welche eine ganz analoge Rolle spielen wie osmotischer Druck und Quellungsdruck bei der Wasseraufnahme disperser Systeme, deuten *Wo. Ostwald* und *K. Munder*[1]) an. Es scheint sich eine neue Viskositätsgleichung daraus zu entwickeln, welche den Einfluß der Solvatation stärker betont. Es sei auf den Abschnitt über Quellung verwiesen.

Wasserstoffionenkonzentration und Viskosität der Gelatine. *J. Loeb* legt auch bei der Fortsetzung seiner älteren Versuche immer sehr großen Wert auf den Einfluß der pH·: Bei frisch hergestellten Gelatinelösungen wechselt die Viskosität unter dem Einfluß der p H in gleichem Sinne wie die Quellung, der osmotische Druck und das elektromotorische Verhalten. Dagegen ist die (bei gleichen Verhältnissen viel niedrigere) Viskosität von Lösungen kristallinischen Eialbumins praktisch unabhängig von der p H (oberhalb 1,0). Dieser Unterschied scheint damit zusammenzuhängen, daß Eialbumin im Gegensatz zur Gelatine bei niedrigen Temperaturen keine Neigung zur Gallertbildung zeigt. — Suspensionen von feingepulverter Gelatine in Wasser zeigen eine etwas höhere Viskosität als Gelatinelösungen der gleichen Konzentration. Der Einfluß der p H ist wie bei letzteren. Das von der festen Gelatine in den Suspensionen eingenommene Volumen verändert sich mit der p H im gleichen Sinne wie die Viskosität. Der Einfluß der p H auf das von den Gelatinekörnern eingenommene Volumen läßt sich zurückführen auf die Ausbildung eines *Donnan*-Gleichgewichts zwischen den Körnern und der umgebenden Flüssigkeit[2]).

Die Viskosimetrie des Blutes, welche namentlich für Mediziner von Interesse ist, hat *W. R. Heß* in einer ganzen Reihe von Abhandlungen behandelt. Eine Zusammenfassung derselben, auch derjenigen von *E. Rothlin*, findet sich mit Abbildung des Instrumentariums in Koll.-Zeitschr. **27**, 154 (1920). *E. Hatschek*[3]) findet, daß die hier festgestellten Viskositäten von Blutkörperchensuspensionen sich in Uebereinstimmung befinden mit der von ihm und *E. Humphrey*[4]) aufgestellten Emulsoidformel.

Die Viskosität des Protoplasmas lebender Pflanzenzellen läßt sich nach der Fallmethode bestimmen, wenn man gewisse Mikrotomschnitte unter dem Mikroskop wiederholt um 180° verlagert und die Senkungsgeschwindigkeit der spezifisch schwereren Statozyten beobachtet. Bei der Einwirkung verschiedener Narkotika hierauf zeigte es sich, daß 10 bis 20 Proz. Aetherwasser eine Protoplasmastarre hervorrief, 1 bis 5 Proz. dagegen eine Verminderung der Viskosität[5]). *F. Weber*[6]), der diese Fallmethode weiter ausgebildet hat, hofft, bei statozytenfreien Pflanzenzellen

---

[1]) Wo. Ostwald u. K. Munder, Koll.-Zeitschr. **24**, 25 (1919).
[2]) Journ. Gen. Physiol. **3**, 827 (1921).
[3]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **27**, 163 (1920).
[4]) E. Hatschek u. E. Humphrey, Proc. Phys. Soc. **28**, V, 274 (1916).
[5]) A. L. Heilbronn, Jahrb. f. wiss. Bot. **54** (1914).
[6]) F. Weber, Koll.-Zeitschr. **20**, 109 (1917).

aus der Amplitude der *Brown*'schen Bewegung der Mikrosomen Schlüsse auf die Viskosität ziehen zu können.

VII. Kapillarwirkungen.

Für die Steighöhe in ihrer Beziehung zu der Zeit beim kapillaren Aufstieg einer Flüssigkeit hatten *Cameron* und *Bell* (1906) sowie *Wo. Ostwald* (1908) eine Gleichung $H = k \cdot t^0$ gefunden. Deren Gültigkeit wurde bestätigt von *R. Lucas* [1]) und *H. Schmidt* [2]). Letzterer findet bei Versuchen mit Glyzerinlösungen usw. und Filtrierpapier, daß die Steiggeschwindigkeitskonstante k des kapillaren Aufstiegs der Viskosität der Flüssigkeit umgekehrt proportional ist [3]). [Also eine weitere Methode zur Kontrolle gewisser Viskositätsmessungen.]

Bechhold's Kapillarphänomen. Poröse anorganische Massen, wie unglasiertes Porzellan, gebrannter Kieselgur, wurden gleichmäßig mit wässeriger Lösung von $CuSO_4$, $AgNO_3$ usw. imprägniert. Beim Trocknen sammelte sich das Salz fast restlos in der obersten Schicht an. Die Erscheinung ist bodenkundlich und geologisch wichtig. Bei Leim ist sie nicht zu beobachten [4]). Auch kann sie durch Tränkung der porösen Körper mit Leim aufgehoben werden [5]). Die Erscheinung steht in Beziehung zu den von *H. Puchner* [6]) studierten Bodenausblutungen und zu Verwitterungserscheinungen an Bausteinen [7]). Für die Entstehung der chilenischen Salpeterlagerstätten und für die vielfach nicht ganz an der Oberfläche des Bodens liegenden Kalkkrusten und den Ortstein kommen neben den kapillaren noch andere Ursachen in Betracht. Zwar hatte *J. T. Singewald* [8]) noch die reine Kapillartheorie für die Nitratlager vertreten. *W. L. Withehead* [9]) will diese Theorie aber höchstens für einige unbedeutende Vorkommen gelten lassen. Bei dem sehr feinporigen Porzellan habe *J. Johnston* [10]) zwar 8,10 m Steighöhe erreicht. Bei dem viel grobporigeren Boden käme jedoch eine solche Maximalleistung nicht in Betracht.

---

[1]) R. Lucas, Koll.-Zeitschr. 21, 105, 192 (1917); 23, 15 (1918).
[2]) H. Schmidt, Koll.-Zeitschr. 24, 49 (1919).
[3]) H. Schmidt, Koll.-Zeitschr. 26, 152 (1920).
[4]) H. Bechhold, Koll.-Zeitschr. 27, 229 (1920).
[5]) W. Kraus, Koll.-Zeitschr. 28, 161 (1921).
[6]) H. Puchner, Koll.-Zeitschr. 20, 209 (1917).
[7]) R. E. Liesegang, Steinbruch 10, 87 (1915).
[8]) J. T. Singewald, Econ. Geol. 11, 103 (1916).
[9]) W. L. Whitehead, Econ. Geol. 15, 187 (1920).
[10]) J. Johnston, Journ. of Geol. 22, 10 (1914).

VIII. Adsorption.

Kolloidchemie und klassische Chemie. Wie sehr hier die Anschauungen noch auseinandergehen, das zeigt sich namentlich in einer Auseinandersetzung von *L. Michaelis* und *P. Rona*[1]) mit zwei Regeln von *H. Freundlich*, deren Unvollkommenheit letzterem übrigens auch bekannt war. Die erste besagt: Die Adsorption eines gelösten Stoffes ist von der chemischen Natur des Adsorbens weitgehend unabhängig; das Adsorbens wirkt nur durch die Vergrößerung der Oberfläche der Lösung. — Die zweite: Die Adsorbierbarkeit eines gelösten Stoffes geht symbat mit seiner Oberflächenaktivität. — Die häufige Abweichung der ersten Regel veranlaßte *Michaelis* und *Rona*[2]), dieser die folgende entgegenzustellen: Ist das Adsorbens ein elektropolarer Körper und das Adsorbendum ein Elektrolyt, so werden positive Ionen gewöhnlich von negativen Adsorbentien und umgekehrt adsorbiert. — Auch dieses ist kein strenges Gesetz[3]), trifft aber weitgehend zu. — Abweichungen von der zweiten Regel bestehen u. a. darin, daß sämtliche Neutralsalze, obgleich nicht oberflächenaktiv oder sogar oberflächenspannungerhöhend, von Kohle adsorbiert werden[4]). Auch Zucker wird nach *G. Wiegner* deutlich adsorbiert, was zu den einfachen Forderungen über „oberflächenaktive" und „oberflächeninaktive" Stoffe in Zusammenhang mit dem *Gibbs*'schen Theorem nicht stimmt. *Michaelis* und *Rona* wagen den Satz: „Diejenige Fähigkeit des Kohlenstoffs, welche wir bisher als sein Adsorptionsvermögen bezeichneten, ist das Aequivalent für die ihm sonst bei niederen Temperaturen völlig abgehende chemische Affinität. Einen Gegensatz zwischen einer chemischen Verbindung und einer Adsorptionsverbindung zu konstruieren, ist unberechtigt." Zu dieser Aeußerung werden die Verfasser namentlich verlockt durch die Beobachtung, daß Carbo animalis auch manche sonst kaum adsorbierbare (nichtoberflächenaktive) Nichtelektrolyte, wie Zucker, ganz gut adsorbiert. Gemeinsam ist letzteren Stoffen ein hoher Kohlenstoffgehalt. „Es hat geradezu den Anschein, als ob die Adsorption der Kohle der Ausdruck einer chemischen Affinität des Kohlenstoffs zum Kohlenstoff ist, dieselbe Affinität, die auch bei der Bildung von Kohlenstoffketten und -ringen hervortritt, die es in dieser Weise bei keinem anderen Element gibt." Im Anschluß an eine Idee von *F. Haber* fühlen sie sich berechtigt, die adsorptiven Fähigkeiten der Kohle geradezu als eine Folge seiner chemischen Restaffinitäten im Sinne der Elektronentheorie des Atomaufbaues[5]) zu deuten: Der Kohlenstoff adsorbiert 1. die sogenannten oberflächenaktiven Stoffe deshalb so gut, weil sie kohlenstoffreich sind, im Analogon zu der Fähigkeit der Ring- und Kettenbildung der C-Atome; 2. er adsorbiert positive wie

---

[1]) L. Michaelis u. P. Rona, Koll.-Zeitschr. **25**, 225 (1919).
[2]) P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **97**, 57 (1919).
[3]) H. Freundlich u. Poser, Kolloidchem. Beih. **6**, 297 (1914).
[4]) P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **94**, 240 (1919).
[5]) Vgl. z. B. W. Kossel, Ann. d. Phys. [4] **49**, 299 (1916).

negative Ionen gleich gut, als Analogon zu der Fähigkeit der C-Atome, elektropositive und negative Elemente oder Radikale chemisch gleich gut und sogar gleichzeitig zu binden. — Als Beweis hierfür wird angeführt: Das Adsorptionsvermögen der reinsten erhältlichen hochverteilten Kieselsäurepräparate für basische Farbstoffe ist ausschließlich bedingt durch einen chemischen Austausch mit einer darin enthaltenen Verunreinigung durch eine chemische Kalkverbindung. Und das reinste erhältliche kolloide Eisenhydroxyd wirkt nur durch „Austauschadsorption" mit dem darin enthaltenen basischen Ferrichlorid. Beides bedeutet allerdings noch nicht unmittelbar: Vollkommen reine Kieselsäure oder Eisenhydroxyd sollten die hier in Betracht kommenden Farbstoffe überhaupt nicht adsorbieren. Dagegen scheint dies von vollkommen reinem Kohlenstoff doch angenommen zu werden. [Solcher ist jedoch, wenn man von Diamant absieht, nie hergestellt worden. Die Adsorptionskohlen sind nichts weniger als reiner Kohlenstoff.] Als indirekten Beweis führen sie ferner[1]) an: Die oberflächenaktiven Nichtelektrolyte Tributyrin, Heptyl- und Oktylalkohol werden von SiO_2, amorphem Si, $Fe_2(OH)_3$, MnO_2, $BaSO_4$, $CaCO_3$ gar nicht oder nur spurenweise adsorbiert. Nur auf Talk war die Adsorption etwas deutlicher. Alle anderen standen jedenfalls außerordentlich stark hinter der Kohle zurück.

Wo. Ostwald[2]), der in dem Begriff Adsorption oder Sorption nichts mehr hineinlegt als Konzentrationsverschiedenheit zwischen Grenzflächenschicht und Hauptmasse des dispersen Systems, ferner *W. Mecklenburg*[3]) und mancher andere versteifen sich gar nicht mehr auf eine rein physikalische Erklärung der Adsorption, wenn sie dieselbe auch bevorzugen. Sie lassen vielmehr neben der mechanischen (Oberflächenspannung) und elektrischen in einer Reihe von Fällen auch eine chemische Deutung zu. — Manches Mißverständnis entsteht dadurch, daß der Ausdruck Adsorption für Geschehnisse gebraucht wird, wo seine Anwendungsmöglichkeit so lange zweifelhaft ist, wie nicht die Grenze zwischen Chemie und Physik deutlich abgesteckt ist. So will *R. Zsigmondy*[4]) nicht, daß man von Adsorption beim Festhalten von Radioelementen durch $BaSO_4$[5]) spreche, weil hier diese Elemente allmählich ins Kristallgitter eingelagert würden. Besonders scharf hat sich seit langem *J. Loeb* gegen diejenigen gewandt, welche die Bedeutung der Adsorptionen betonten. Z. B., wenn er[6]) sagt: „Es gibt durchaus keine Notwendigkeit oder Existenzberechtigung für die Theorie, daß die Fällung der Proteine bedingt sei durch Adsorption von Ionen des fällenden Salzes durch das Protein." Auch der aus der *J. Loeb*-Schule hervorgegangene *R. Beutner* spricht von nur „vermeintlichen" Adsorptionspotentialen: Die elektrische

[1]) Koll.-Zeitschr. **25**, 225 (1919).
[2]) Wo. Ostwald, „Welt d. vernachlässigten Dimensionen", 5. Aufl. (Dresden 1921), 100.
[3]) W. Mecklenburg, Naturwiss. Wochenschr. **15**, 409 (1916).
[4]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl., 93.
[5]) Paneth, Physik. Zeitschr. **15**, 924 (1914).
[6]) J. Loeb, Journ. Gen. Physiol. **4**, 187 (1921).

Ladung der Oeltröpfchen, welche in Wasser suspendiert sind, sollen nicht durch eine Ionenadsorption bedingt sein. Vielmehr sei das teilweise Eindringen der Salze in das Oel schuld daran [1]). Wieder umgekehrt läßt sich nach *W. D. Bancroft* [2]) die Koagulation von Eiweiß durch Elektrolyte leichter durch Adsorptionsvorgänge erklären als durch den amphoteren Charakter des Eiweißes. Und *G. v. Georgievics* [3]) sucht überall Adsorption: Die Auflösung eines Stoffes in einer Flüssigkeit darf nicht mehr in allen Fällen als ein einfacher Vorgang aufgefaßt werden. Er ist aus wirklicher Lösung und Adsorption zusammengesetzt. Im System Benzol und Wasser wirkt Wasser als Adsorbens. Deshalb bestreitet er auch die Gültigkeit von *Henry's* Verteilungsgesetz. *R. Marc* [4]) läßt allen chemischen Reaktionen, die sich an Oberflächen abspielen, die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichts vorausgehen; auch den Kristallisationen. Wenn *W. Biltz* [5]) im Gegensatz zu der Behauptung von *T. Oryng* [6]) sagt, bei der Festhaltung der arsenigen Säure durch Eisenhydroxyd liege ausschließlich Adsorption vor und nicht Bildung von Ferriarsenit, so meint er nichtchemische Adsorption. Gleiches sagten *T. R. Briggs* und *W. J. Bartlett* [7]) bezüglich arseniger Säure und Metazinnsäure und bei der Deutung des *Reichard*'schen $2\,As_2O_3 \cdot 5\,SnO_2$ durch einen Adsorptionszustand.

Adsorptionsverbindungen. Mit diesem Namen, dessen Benutzung nach dem Vorangegangenen noch etwas gefährlich sein kann, werden viele Gruppierungen bezeichnet. So von *R. Haller* [8]) organische Farbstoffe mit $BaSO_4$, SiO_2, Al_2O_3, Stärke usw.; *L. Berczeller* [9]) die Jodstärke usw.; von *G. Barger* und *W. W. Starling* [10]) blaugefärbte Körper, welche bei der Einwirkung von Jod auf Pyronderivate entstehen, und die sich beim Uebergang vom amorphen in den kristallinen Zustand entfärben (Adsorptionsrückgang), falls sie keine Mischkristalle mit dem Jod bilden. — Zu dem so oft behandelten Jodstärkeproblem ist der Einwand von *M. Samec* [11]) gegen *Herzfeld* und *Klinger* wichtig, daß die Fähigkeit, mit Jod Blaufärbung zu geben, nicht gebunden ist an einen bestimmten Dispersitätsgrad der Stärke bzw. ihrer Desaggregations- oder Abbauprodukte. Vielmehr ist sie abhängig von einer gewissen Atomgruppierung im Stärkemolekül.

Die Beeinflussung der chemischen Vorgänge in der Adsorptionszone wird gewöhnlich noch vielfach als etwas sekundär bedingtes aufgefaßt: Gase werden verdichtet. Als Folge hiervon tritt eine Reaktions-

---

[1]) R. Beutner, Elektrochem. Zeitschr. **22**, 177 (1915).
[2]) W. D. Bancroft, Journ. Phys. Chem. **19**, 349 (1915).
[3]) G. v. Georgievics, Monatsh. f. Chem. **36**, 27 (1915).
[4]) R. Marc, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 515 (1914).
[5]) W. Biltz, Koll.-Zeitschr. **26**, 179 (1920).
[6]) T. Oryng, Koll.-Zeitschr. **22**, 149 (1918).
[7]) T. R. Briggs u. W. J. Bartlett, Amer. Elektrochem. Soc., Adv. Copy. 1920, Nr. 34.
[8]) R. Haller, Koll.-Zeitschr. **22**, 113 (1918); **24**, 56 (1919); **27**, 30 (1920).
[9]) L. Berczeller, Biochem. Zeitschr. **84**, 106, 118 (1917); **93**, 230 (1919).
[10]) G. Barger u. W. W. Starling, Journ. Chem. Soc. **107**, 411 (1915).
[11]) M. Samec, Kolloidchem. Beih. **13**, 165 (1920).

beschleunigung der einander genäherten Moleküle ein. Wenn jedoch *H. R. Kruyt* und *C. F. van Duin*[1]) eine Verzögerung der Verseifung des Aethylazetats und einiger anderer Reaktionen bei Zusatz von fein verteilter Kohle finden, wenden sie sich gegen die Deutung der heterogenen Katalyse durch Verdichtung. (Sie denken an eine Beziehung zu den Vorstellungen von *J. Langmuir* und *W. D. Harkins* von dem spezifischen Gesichtetsein der Moleküle in den Grenzflächen.) — Oder man sagt: Die Temperatur steigt infolge der Verdichtung und befördert den Reaktionsablauf. Gegen letztere Auffassung hat sich jedoch *L. B. Loeb*[2]) gewandt: Die Temperaturerhöhung, welche durch Adsorption von luftfreiem Alkoholdampf auf Platinschwarz entsteht, reicht durchaus nicht hin, um das Erglühen unter dem Einfluß von lufthaltigem Alkoholdampf zu erklären. Auch die Theorie von *J. Langmuir*[3]), nach welcher die Adsorptionsschicht eines Gases auf einen festen Körper im günstigsten Fall nur eine einzige Molekülage betragen kann, wird von *Loeb* gegen die physikalische Deutung angeführt. *Langmuir* gehört zu jenen, welche die Adsorption chemisch zu deuten versuchen: durch primäre oder sekundäre Valenzkräfte. Sobald man natürlich, wie es auch *L. Michaelis* und manche andere tun, chemische Formeln für die Beziehungen zwischen dem Adsorbens oder seinen Verunreinigungen und dem adsorbierten Stoff einsetzt, oder sobald man auch nur mit intermediären Verbindungen, z. B. zwischen Platin und Sauerstoff, rechnet, verlieren diese Vorgänge ihre eigentliche kolloidchemische Bedeutung. Man kann dann höchstens auf das leichtere Zugänglichwerden infolge der großen Oberfläche hinweisen. Zu diesen rein chemischen Vorgängen, von welchen hier nicht gesprochen werden soll, gehören auch manche Reaktionen selbst der Tierkohle, z. B. mit Chlor, welche vorher als mehr physikalisch aufgefaßt worden waren. *F. Feigl*[4]), der Oxydationen von H_2S, Na_2S, CuS, Cu_2S usw. durch Tierkohle beobachtet, greift zurück auf die von *Engler* angegebene Tatsache, daß der von fein verteilter Kohle aufgenommene O_2 beim Kochen mit Wasser als CO_2 abgegeben wird. Auch *H. H. Lowry* und *G. A. Hulett*[5]) rechnen damit, daß bei der sehr langsamen Einstellung des Gleichgewichts zwischen O_2 und Kohle neben der eigentlichen Adsorption eine Bildung von sehr C-reichen festen Kohlensauerstoffverbindungen eintritt.

Adsorption an Kohle. Wenigstens einige Beispiele mögen illustrieren, wie viel Verschiedenes bei dem zu beachten ist, was man noch unter dem Sammelnamen „Adsorption" zusammenfaßt. Die technische Literatur weist immer wieder auf die Bedeutung der Verunreinigungen hin. Die Ueberlegenheit der Blutkohle über die meisten Pflanzenkohlen für gewisse Zwecke sei nicht allein durch ihren höheren Verteilungsgrad bedingt, sondern vornehmlich durch ihre Stickstoff-Verunreinigungen.

[1]) H. R. Kruyt u. C. F. van Duin, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 249 (1921).
[2]) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. **6**, 107 (1920).
[3]) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).
[4]) F. Feigl, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **119**, 305 (1921).
[5]) H. H. Lowry u. G. A. Hulett, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1393, 1408 (1920).

H. Friedrich[1]) spricht allerdings dagegen, da er Melassekohle als Ersatz für Tierkohle in die Therapie einführen möchte. Zur Reinigung der Rohzuckersäfte findet jedoch *F. W. Zerban*[2]) in ausgedehnten Arbeiten einen Stickstoffgehalt als sehr wertvoll. Um diesen hineinzubringen, imprägniert er die zu verkohlenden Pflanzenstoffe mit Eiweißstoffen. Dieser Stickstoffanteil wird nach *Zerban* noch wirksamer, wenn er von vornherein im Pflanzenmaterial in ausreichender Menge vorhanden war. Das ist z. B. beim Verarbeiten gewisser Meeresalgen der Fall. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen können diese und andere Verunreinigungen natürlich sehr stören. *Michaelis* und *Rona*[3]) beobachteten bei Carbo medicinalis *Merck* 5 bis 30 Proz. Austauschadsorption, die infolge Verunreinigung mit einem Kalksalz bedingt war. Trotzdem blieben sie bei dieser Kohlensorte, da andere noch viel schlechter waren. Aus Rohrzucker selber hergestellte Kohle ließ sich mechanisch nicht hinreichend zerkleinern, um genügend Adsorption hervorzurufen. — Spuren von verunreinigenden Ferroverbindungen ließen bei einem Versuch von *A. Doroschewski* und *A. Bardt*[4]) den mit Kohle in Berührung gebrachten Alkohol in Aldehyd übergehen. Die Ferro- (nicht aber eine Ferri)-Verbindung veranlaßte dabei den auf der Kohle adsorbierten Sauerstoff katalytisch zu dieser Oxydationswirkung. Eine inaktive Zuckerkohle erwies sich als eisenfrei. Vielleicht darf man bei der von *R. Chapin*[5]) beobachteten oxydierenden Wirkung von Blutkohle auf gewisse Arsenlösungen an die Mitwirkung eines ähnlichen Katalysators denken. Bei der von *H. Freundlich* und *A. Bjercke*[6]) studierten Beschleunigung der Oxydation des Phenylthioharnstoffs scheint allerdings vielleicht die Sauerstoffadsorption auf der Kohle allein genügt zu haben, ebenso bei dem von *O. Warburg*[7]) gemessenen Verlauf der Oxydation der Oxalsäure an Blutkohle. In späteren Arbeiten, welche für die Theorie der Oxydationsvorgänge in den Zellen von außerordentlicher Bedeutung geworden sind, hat jedoch *O. Warburg*[8]) eine entscheidende Wirkung des Eisengehalts der Kohle festgestellt. Dabei kommt es sehr viel darauf an, in welcher Art dieser Eisengehalt verteilt ist. — Auf die mögliche Mitwirkung dieses Eisens weisen auch *C. Neuberg* und *M. Sandberg*[9]) hin, wenn sie vor einer rein kolloidchemischen Deutung der Beschleunigung der alkoholischen Zuckerspaltung durch Zusatz von Kohle warnen. — *H. Herbst*[10]) hat auf die große Bedeutung des Gehalts an Wasser usw. auf die Adsorptionsfähigkeit der für Gasmasken angewendeten Kohle aufmerksam gemacht. Er rechnet mit

---

[1]) H. Friedrich, Oesterr. Chem.-Ztg. **18**, 137 (1915).
[2]) F. W. Zerban, Journ. Ind. Engin. Chem. **10**, 182 (1918).
[3]) L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. **97**, 57 (1919).
[4]) A. Doroschewski u. A. Bardt, Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. **46**, 754 (1914).
[5]) R. Chapin, Journ. Ind. Engin. Chem. **6**, 1002 (1914).
[6]) H. Freundlich u. A. Bjercke, Zeitschr. f. physik. Chem. **91**, 1 (1916).
[7]) O. Warburg, Pflüger's Arch. **155**, 547 (1914).
[8]) O. Warburg, Biochem. Zeitschr. **119**, 134 (1921).
[9]) C. Neuberg u. M. Sandberg, Biochem. Zeitschr. **126**, 153 (1921).
[10]) H. Herbst, Biochem. Zeitschr. **115**, 204 (1921); **118**, 103 (1921).

der Mitwirkung von labilen „Adsorptionsverbindungen", die man auf gewöhnlichem chemischen Weg nicht isolieren könne. Einen erheblichen Einfluß des Wassergehalts der Holzkohle auf deren Chlorbindungsvermögen und deren katalytische Wirkung auf die HCl-Bildung stellen auch *G. S. Bohart* und *E. Q. Adams*[1]) fest. *P. C. L. Thorne*[2]) schließt sich der Ansicht von *Patterson* (1903) an, daß die Blutkohle noch eine erhebliche Menge organischer Materie enthält, und daß dieser Bestandteil ihr die stärkeren Adsorptionswirkungen im Vergleich mit anderen Kohlensorten verleiht. Denn trotz Vorbehandlung mit konzentrierter HCl ließ sie bei Behandlung mit der 20fachen Gewichtsmenge H_2SO_4 eine braune Flüssigkeit entstehen. *C. H. Hall jr.*[3]) hat mit fast gleichen Mitteln einen Extrakt aus Knochenkohle erhalten, der sehr starke Entfärbungswirkung besitzt. Der so erhaltene Stoff habe die empirische Formel $C_{25}H_{20}N_4O_6$. — *L. Berczeller* und *St. Hetényi*[4]) meinen, es wäre denkbar, daß sich Tierkohle wie eine hochmolekulare Säure verhält, z. B. wie Gummiarabikum. Auch nach abermaligem Verkohlen und mehrfachem Aufkochen mit NaOH und HCl konnte *A. G. Barladean*[5]) in den als chemisch rein bezeichneten Tierkohlen des Handels noch wasserlösliche Stoffe durch deren Wirkung auf das Wurzelwachstum von Weizenkeimlingen nachweisen. Auch das von *A. B. D. Fortune*[6]) beobachtete Nachfärben einer durch Kohle entfärbten Fuchsinlösung dürfte mit derartigem in Zusammenhang stehen.

Zur quantitativen Bestimmung des Adsorptionsvermögens bei Kohle wird am meisten die Methylenblauprobe angewandt[7]). Jedoch hat sich gezeigt, daß man die Schlüsse hieraus nicht verallgemeinern darf. Es ist nicht immer so, wie *H. Freundlich* einmal annahm, daß in der Regel die gleiche Reihenfolge der Adsorbentien für verschiedene Kohlensorten gilt[8]). Nach *W. Walter*[9]) wirkt die kolloide Kohle Carcolid auf Bakteriengifte viel stärker als gewöhnliche Carbo animalis. Ihre Wirkung auf Methylenblau ist dagegen eine geringere. *G. Joachimoglu*[10]) läßt die für medizinische Zwecke bestimmte Kohle Jod aus $n/_{10}$-Lösung adsorbieren und bestimmt den nicht adsorbierten Jodanteil durch Titration mit Thiosulfat. *R. Kobert*[11]) schließt sich diesem Vorschlag an. Das relative Adsorptionsvermögen für Methylenblau, für Jod und auch für Strychnin fand *F. Horst*[12]) zwar gleich. Aber diese Methoden besagen nichts über die Adsorptionsfähigkeit für Diphtherie-, Tetanus-, Rizin- und andere echte

---

[1]) G. S. Bohart u. E. Q. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 523 (1920).
[2]) P. C. L. Thorne, Journ. Chem. Soc. **109**, 202 (1916).
[3]) C. H. Hall jr., Journ. Ind. Engin. Chem. **14**, 18 (1922).
[4]) L. Berczeller u. St. Hetényi, Biochem. Zeitschr. **84**, 137 (1917).
[5]) A. G. Barladean, Pharm. Zentralh. **56**, 683 (1915).
[6]) A. B. D. Fortune, Zeitschr. f. physik. Chem. **90**, 236 (1915).
[7]) Wiechowski, Münch. med. Wochenschr. 1915, 103.
[8]) J. M. Kolthoff, Pharm. Weekbl. **57**, 630 (1920).
[9]) W. Walter, Therap. Monatsh. **32**, 364 (1918).
[10]) G. Joachimoglu, Biochem. Zeitschr. **77**, 1 (1916).
[11]) R. Kobert, Chem.-Ztg. 1917, 462.
[12]) F. Horst, Biochem. Zeitschr. **113**, 99 (1921).

Toxine. *M. Guggenheim*[1]) verwendet dazu ein Darmgift, nämlich β-Imidazolyläthylaminchlorhydrat, und stellt den durch die Adsorption erfolgten Entgiftungsgrad an der Wirkung auf den isolierten Meerschweinchendünndarm fest. Die zur Oelentfärbung benutzte Holzkohle wurde gewöhnlich mit den gleichen Oelen geprüft, für welche sie bestimmt waren. Wegen der schlechten Filtrierbarkeit sind aber geringe Wirksamkeitsunterschiede nur schwer zu erkennen. *L. Wickender* und *J. H. Haßler*[2]) verwenden dazu eine 0,02 prozentige Lösung von Sudan III in Kerosin. Die erhaltenen Vergleichszahlen sind gültig für Oel, nicht aber für Melasse. Für Glyzerin kann eine Holzkohle schlecht sein, welche für Oel sehr gut ist. — Wie an anderen Stellen ließen sich auch hier die Bedenken so häufen, daß man versucht sein könnte, dem Buch den Titel „Die Einwände" zu geben.

Beeinflussung der Adsorption durch Zusätze zur Flüssigkeit. Durch Zusatz von Neutralsalzen zu einer wässerigen Lösung von Fettsäure sind letztere stärker an Tierkohle adsorbiert. Diese Verstärkung der Adsorption nimmt in der Reihe der ein- bzw. zweiwertigen Kationen mit abnehmendem Atomgewicht des Kations zu. Von den Anionen verstärkt SO_4 bei Zimmertemperatur mehr als Cl. Bei Siedetemperatur ist es umgekehrt. Der Erhöhung der Adsorbierbarkeit geht eine Verminderung der Oberflächenspannung gegen Luft parallel[3]). Die Adsorption des Jods an Stärke und Tierkohle wird durch isokapillare Lösungen verschiedener Alkohole nicht gleich vermindert. Die Wirkung ist um so stärker, je konzentrierter der Alkohol ist. Aequimolekulare Lösung wird um so wirksamer (entsprechend den Befunden von *L. Michaelis* und *P. Rona*), je stärker der Alkohol die Oberflächenspannung erniedrigt. Aehnlich ist es bei der Adsorption des Methylenblaus durch Stärke. Die Versuche mit Laugen und Stärke oder Tierkohle fügen sich nicht dieser Regel, da es sich wahrscheinlich nicht um reine Adsorptionsvorgänge handelt. Eine Neutralisation wird hinzukommen[4]). Die Adsorption von kolloidem $Fe(OH)_3$ durch sehr reines Kasein ist äußerst gering, wenn die Lösung fast elektrolytfrei ist. Schon bei sehr geringer Anwesenheit von Elektrolyten steigt sie sehr. Das bringt *H. Palme*[5]) in Zusammenhang mit dem Gedanken von *W. M. Bayliss* (1906), daß die Adsorption von Farbstoffen durch Filtrierpapier bei Abwesenheit von Elektrolyten gleich Null werden würde. *J. F. Brewster* und *W. O. Raices*[6]) bestätigen den Befund von *Wijnberg* (1904), daß die Entfärbung von Zuckerrohrsaft bei schwach saurer Reaktion am besten gelingt. Bei 0,3 n alkalischer Reaktion hört die Wirkung fast auf. — Allgemein kann man sagen: Die Adsorption nimmt zu, wenn die Löslichkeit des adsorbierten Stoffes in der gerade benutzten Flüssigkeit abnimmt. Beide stehen fast im umgekehrten Ver-

[1]) M. Guggenheim, Therap. Monatsh. **29**, 15 (1915).
[2]) L. Wickender u. J. W. Haßler, Journ. Ind. Engin. Chem. **8**, 518 (1916).
[3]) G. Wiegner, I. Magasanik u. A. J. Virtanen, Koll.-Zeitschr. **28**, 51 (1921).
[4]) L. Berczeller u. St. Hetényi, Biochem. Zeitschr. **84**, 137 (1917).
[5]) H. Palme, Zeitschr. f. physiol. Chem. **92**, 177 (1914).
[6]) J. F. Brewster u. W. O. Raices, Journ. Ind. Engin. Chem. **13**, 1043 (1921).

hältnis zueinander. Bei den Versuchen, welche *E. F. Lundelius*[1]) zur Aufstellung dieser Sätze ermunterten, wurden Tierkohle und Lösungen von Jod in organischen Flüssigkeiten benutzt, und dabei der den Versuchen von *Davis* (1907) und *D. Schmidt-Walther*[2]) anhaftende Fehler vermieden, daß sich Additionsverbindungen von Jod und Lösemittel bildeten. Nach *H. Freundlich* und *H. Kämpfer*[3]) kann die Wirkung gewisser Fremdstoffe dadurch erklärt werden, daß sie das Eindringen des untersuchten Stoffes in das Innere der Kohle hindern, ähnlich wie eine Adsorptionsschicht die Kristallisation aus übersättigter Lösung zu hindern vermag. *H. Lachs*[4]) fand eine größere Adsorption von Neufuchsin oder Auramin, wenn Kohle und Tonerde gemischt angewandt wurden, als im Falle, daß diese Adsorbentien isoliert voneinander sind.

Daß bei Gasen die Adsorption, z. B. von Chlorpikrin oder Tetrachlorkohlenstoff auf Holzkohle durch Spuren fremder Gase sehr verlangsamt werden kann, fand *H. S. Harred*[5]). Zunächst fand er, daß selbst ein Erhitzen im Vakuum auf 1200° die Holzkohlenoberfläche nicht absolut gasfrei macht. Aber es tritt dann doch stark die von *Keyes* und *Finklestein*[6]) beobachtete anfängliche Verzögerung in der Adsorption zurück. Stützen für die Richtigkeit von *Langmuir's* Theorie von der einmolekularen Gasschicht[7]). Sobald jedoch Spuren von fremden Gasen die Geschwindigkeit vermindern, bedarf *Langmuir's* Formel einer Abänderung.

Adsorptionsverdrängung. *J. Geppert*[8]) stützt seine Theorie der reinigenden Wirkung der Seife, in welcher er die Emulgierungstheorie verwirft, weil die dazu notwendige freie Beweglichkeit des Fetts wegen seiner Adsorption nicht möglich sei, durch folgenden Versuch: Filtrierpapier wird teilweise mit einem rotgefärbtem Oel getränkt. Dann läßt man von der ungetränkten Stelle aus Wasser hochsteigen. Das Wasser vermag die Oelzone zu durchwandern. Ein Teil des Oels wird vor ihm hergetrieben. Das andere ballt sich zu kleinen roten Tröpfchen zusammen. (Die noch stärker die Faser netzende Seifenlösung tut dies in noch viel höherem Maße.) War das ganze Papier ölgetränkt, so kann das Wasser nicht zur Faser; die bessere Benetzbarkeit durch das Wasser kann sich also nicht äußern. — So kann auch in anderen Fällen eine Adsorptionsverdrängung verhindert werden. Die Hinderung der Benetzung mancher trockner Pulver infolge der festgehaltenen Luft gehört hierhin. — Blutkohle, die Uran X_1 stark adsorbiert hatte, gibt dieses (nach *A. Ritzel*, 1909) großenteils wieder ab, wenn man sie nachher mit äußerst verdünnten Lösungen von $Th(NO_3)_4$ behandelt. Zirkonsalze, Benzoesäure, Strychnin-

---

[1]) E. F. Lundelius, Koll.-Zeitschr. 26, 145 (1920).
[2]) D. Schmidt-Walther, Koll.-Zeitschr. 14, 242 (1914).
[3]) H. Freundlich u. H. Kämpfer, Zeitschr. f. physik. Chem. 90, 681 (1915).
[4]) H. Lachs, SB. Warschauer Akad. 1914, 1; 1916, 282.
[5]) H. S. Harred, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 372 (1920).
[6]) Keyes u. Finklestein, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 604 (1919).
[7]) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1361 (1918).
[8]) J. Geppert, Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 85 (1917); Deutsch. med. Wochenschr. 44, Nr. 51 (1918).

nitrat und Farbstoffe vermögen einmal adsorbiertes Uran X_1 nicht zu verdrängen, wohl aber bei Anwendung einer gemischten Lösung den Eintritt der Adsorption zu verhindern. *H. Freundlich* und *H. Kaempfer*[1]) erklären: Uran X_1 und $Th(NO_3)_4$ dringen ins Innere der Kohle, die anderen Stoffe bleiben jedoch nur an der Oberfläche. — Nach *N. Schilow* und *L. Lepin*[2]) hat sich bei der Adsorption aus Gemischen von zwei Stoffen das Verdrängungsgesetz nicht als unbedingt richtig erwiesen. Denn hier steht die Adsorption nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem relativen Dissoziationsgrad, und läßt sich nicht erklären durch einfache Konkurrenz beim Eintritt der beiden einzelnen Stoffe in die feste Phase.

Das Harkins-Theorem von der räumlichen Anordnung der Moleküle in Flüssigkeitsoberflächen erlangt nicht nur Bedeutung für die Adsorptionsphänomene, sondern auch für die Oberflächenenergie, Emulgierung, Löslichkeit und Molekularassoziation: Sie scheinen derart gelagert zu sein, daß die wenigst aktiven Atomgruppen nach der Dampfphase hin gerichtet sind. Sind die Moleküle einatomig und symmetrisch, so besteht ihre Orientierung in einer Verlagerung des elektromagnetischen Feldes des Atoms. So richtet sich bei Wasser das Wasserstoffatom nach der Gasphase hin, das Sauerstoffatom nach der Flüssigkeit hin, so daß also der Uebergang weniger unvermittelt wird. Bei Paraffinderivaten richtet sich die CH_3-Gruppe nach auswärts, die aktiveren Gruppen, wie NO_2, CN, COOH, COOM, COOR, NH_2, $NHCH_3$, NCS, COR, CHO, J, OH oder Atomgruppen, welche N, S, O, J oder Doppelbindungen enthalten, nach dem Innern der Flüssigkeit hin. Das ist auch der Fall, wenn diese organischen Stoffe in Wasser gelöst sind. Bei Grenzflächen zwischen zwei reinen Flüssigkeiten richten sich die Moleküle so, daß ihre gleichen Bestandteile aneinanderstoßen. Bei Lösungen richten sich die Moleküle so, daß möglichst gleiche Atomgruppen gegeneinander stoßen. So lagern sich bei Grenzflächen zwischen organischen Flüssigkeiten und Wasser die organischen Radikale nach der organischen Flüssigkeit hin, die anderen nach dem Wasser. Immer wird dafür gesorgt, daß der Uebergang einen möglichst geringen Hiatus hat. Wird Natriumoleat an der Grenzfläche zwischen Benzol und Wasser adsorbiert, so lagert sich sein Na-Atom gegen die Wasserphase, seine Kohlenstoffkette gegen die Benzolphase. Die besten Emulgierungsmittel besitzen sehr lange Moleküle, mit einer aktiven Gruppe an einem Ende. Auch diese orientieren sich im vorigen Sinne[3]). Für *J. Langmuir*[4]) spielt diese Richtung (und auch die Form) der Moleküle eine wesentliche Rolle bei der Erzaufbereitung durch Flotation. *M. Polanyi*[5]) erblickt in etwas ähnlicher Weise den Ursprung der Anziehung zwischen den Molekülen bei der Adsorption darin, daß

[1]) H. Freundlich u. H. Kaempfer, Zeitschr. f. physik. Chem. **90**, 681 (1915).
[2]) N. Schilow u. L. Lepin, Zeitschr. f. physik. Chem. **94**, 25 (1920).
[3]) W. D. Harkins, E. C. H. Davies u. G. L. Clark, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 541 (1917).
[4]) J. Langmuir, Trans. Faraday Soc. **15**, III, 62 (1920).
[5]) M. Polanyi, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 370 (1920).

diese Moleküle einander entgegengesetzte elektrische oder magnetische Teile zuwenden. Allerdings kann das nicht durch eine Drehung bedingt sein, da die Adsorptionspotentiale unabhängig von der Temperatur sind. Wahrscheinlich erfolgt bei der gegenseitigen Annäherung eine Kernverschiebung, wodurch sich die entgegengesetzten elektrischen oder magnetischen Pole näher kommen.

Namentlich auf Grund derartiger Vorstellungen hat sich nun auch bei den Kolloidchemikern allmählich die (von einigen theoretischen Physikern schon früher bevorzugte) Anschauung in den Vordergrund gedrängt, daß die Dicke der adsorbierten Schicht eine Moleküllage nicht überschreiten könne. Nach *Langmuir* wird diese sogar meist nicht einmal erreicht. *W. D. Harkins* und *H. H. King*[1]) fanden $2{,}77 \times 10^{14}$ Moleküle in der monomolekularen Schicht von Buttersäure an der Grenze zwischen Wasser und Luft, und innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Zahl ($2{,}79 \cdot 10^{14}$) zwischen Wasser und Benzol.

IX. Koagulation.

Die sehr wichtigen neueren Theorien von *R. Zsigmondy, M. v. Smoluchowski, H. Freundlich* u. a. sind schon in die Lehrbücher übergegangen, so daß auch hier eine Beschränkung auf die noch vorhandenen Verschiedenheiten der Meinungen angebracht ist. Meist hat man den Blick mehr gerichtet auf das, was einen Zusammentritt der Teilchen hinderte (u. a. Abstoßung durch gleiche Ladung) und was nun durch die Koagulationsbedingungen beseitigt wurde, als auf das, was ein Zusammenhaften der einmal zusammengetroffenen Teilchen bedingt. Mit Recht warnt *Wo. Ostwald* in einer Besprechung der „Schwankungserscheinungen in der Physik" von *R. Fürth* (Braunschweig 1920, *Fr. Vieweg)* davor, sich mit Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung zu begnügen. So wird man auch in *Smoluchowski's* Koagulationstheorie noch nach kausalen Gründen dafür sehen müssen, weshalb sich die Kolloidteilchen vereinen, wenn sie sich bis zu einem gewissen Grad genähert haben.

weifellos Zist für das Zusammentreten der Teilchen eine Verminderung der zwischen Dispersoid und Dispersionsmittel bestehenden Potentialdifferenz notwendig. Zutritt oder Wegnahme von Ionen kann deshalb zur Koagulation führen. Dabei kann die Wirkung der Anionen diejenige der Kationen hindern. HCl wirkt auf Goldsol nur fällend. Mit steigendem HCl-Zusatz nimmt die Koagulation erst rasch, dann immer langsamer zu. Schließlich erreicht sie einen konstanten Maximalwert[2]). Jede hinreichende Annäherung zweier Teilchen wird in diesem letzten Bereich zu einem Zusammentritt derselben führen. Vor Erreichung dieses Maximums wird jedoch nur ein Bruchteil sich vereinigen. Auf *Zsigmondy's* Versuchen, der vorigen Annahme und den Gesetzen der *Brown*'schen Bewegung

[1]) W. D. Harkins u. H. H. King, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 970 (1919).
[2]) R. Zsigmondy, Göttinger Nachr. 1917, 1.

fußend hat *M. v. Smoluchowski*[1]) eine mathematische Koagulationstheorie aufgestellt:

$$V_1 + V_2 + V_3 + \ldots = \frac{V_0}{1+\beta t}$$

$$V_1 = \frac{V_0}{(1+\beta t)^2}$$

V_0 = ursprüngliche Teilchenanzahl. V_1 = Anzahl der einfachen Teilchen nach der Zeit t. V_2 = Anzahl der Doppel-, V_3 = der dreifachen Teilchen nach der Zeit t. $\beta = 5\pi DRv_0$. D = Diffusionskonstante, R die Entfernung, bis zu welcher sich die Teilchen nähern müssen, damit überhaupt ein Zusammentritt erfolgen kann. Die Entfernung, in welcher die (nicht näher definierte) Anziehung so wirksam ist, daß sie zu einer Vereinigung der Teilchen führt, ist von *Zsigmondy* und *v. Smoluchowski* auf etwa den doppelten Radius berechnet worden. Auch zwischen (Metall-)Sol und Schutzkolloid wird wahrscheinlich eine ähnliche Anziehung bestehen. Jedoch führt dies hier zur Verhinderung des Zusammentritts der gleichen Teilchen, also zur Verhinderung der Koagulation. Weshalb ein Stoff in einem Fall ein gutes Schutzkolloid ist, im andern nicht, macht der Deutung noch Schwierigkeit. Ohne Zuhilfenahme der klassischen Chemie wird man kaum durchkommen. Zwar werden sehr oft die am stärksten koagulierend wirkenden Ionen auch am stärksten adsorbiert, jedoch ist dies nicht regelmäßig der Fall. — „Wie weit die (einer Adsorption ähnliche) Aufnahme der Elektrolyten wirklich eine Oberflächenverdichtung ist, wird erst die immer noch fehlende ausführliche Untersuchung der Aufnahme von Elektrolyten durch fein verteilte amorphe Stoffe lehren“[2]). Aus Leitfähigkeitsmessungen schließt *J. Mukhopadhyaya*[3]), daß eine wesentliche Adsorption der Elektrolyte bei der durch sie herbeigeführten Ausflockung eines Arsentrisulfid-Sols nicht eintritt. [Man könnte denken: Vielleicht wurden sie doch adsorbiert, aber durch Adsorptionsrückgang wieder frei, sobald die Teilchen wirklich dichter zusammentraten, sobald also aus den erst gebildeten Sekundärteilchen primärteilchenähnliche Gebilde wurden.] Auch *J. Loeb* zeigt sich hier als Gegner der Deutung durch Adsorption.

Die ehemals anscheinend so eindeutigen Regeln, welche vom Einfluß der Elektrolyte auf den Zustand der kolloiden Lösungen sprachen, sind jetzt teilweise erheblich ins Wanken geraten, Es seien in Erinnerung gerufen: a) Die *Hardy*'sche Regel, daß der wesentliche Einfluß von den Ionen ausgehen, welche entgegengesetzt wie das Dispersoid geladen sind. b) Die *Schulze*'sche Regel, daß die Ionenwirkung rapid mit der Wertigkeit wächst. c) Die *Freundlich*'sche Regel, daß daneben die Adsorbierbarkeit von großer Bedeutung ist. — Daß die lang bekannte ungewöhnlich hohe Wirksamkeit der H- und OH-Ionen sich der *Freundlich*'schen Regel unterordne, ist nach *P. Rona* und *L. Michaelis*[4]) durch den Nachweis

[1]) M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 129 (1917).
[2]) H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. **23**, 163 (1918).
[3]) J. Mukhopadhyaya, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2024 (1915).
[4]) P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **94**, 240; **97**, 85 (1919).

der hohen Adsorbierbarkeit dieser beiden Ionenarten erwiesen. — *H. B. Weiser* und *E. B. Middleton* führen einen Teil der Abweichungen von der Regel darauf zurück, daß man neben der Wertigkeit und der Adsorption der entgegengesetzt geladenen und der elektrisch neutralen Teilchen zu wenig Rücksicht nahm auf den Dissoziationsgrad, eine Hydrolysemöglichkeit, die Beweglichkeit der Ionen und die stabilisierende Wirkung der Ionen, welche gleiche Ladung wie das Kolloid tragen [1]).

Wertigkeit der Elektrolyte bei der Koagulation. Daß derselben durchaus nicht immer eine so große Bedeutung zukommt, betont *Wo. Ostwald* [2]) in einer Auseinandersetzung mit *H. Freundlich* und seinen Schülern, besonders mit *Gann* [3]). Die *Schulze*'sche Regel ist nur eine grobe Ueberschlagsregel, aber keine quantitativ faßbare Gesetzmäßigkeit. Die Fällungswerte gleichwertiger Elektrolyte können um mehrere Dezimalen variieren. Die Fällungswerte der einzelnen Wertigkeitsklassen gehen stetig ineinander über, können sich zum Teil sogar überschneiden. An die Stelle der unstetigen Variable der Wertigkeit muß in der Theorie der Elektrolytkoagulation eine stetig veränderliche physikalisch-chemische Größe treten. Auch *L. Michaelis* und *C. Timénez-Diaz* [4]) bekennen sich jetzt zu *Ostwald's* Schlußfolgerung, daß es trotz aller Bemühungen bisher nicht gelungen ist, die angeführten Regeln zu wirklich exakten Gesetzen zu erheben. Einen Beitrag zur Klärung suchen sie zu liefern, indem sie auf die Verschiebungen der H-Ionenkonzentration aufmerksam machen, wenn man zwei Elektrolyte zugleich einwirken läßt, also z. B. bei Studien über den von *J. Loeb* gefundenen Antagonismus zwischen ein- und zweiwertigen Ionen bei gewissen physiologischen Ionenwirkungen. Bei einer Untersuchung über den „Ionensynergismus" auf Kongorubin (das sich auch hier wieder als ein ausgezeichnetes Reagens erweist, weil seine Zustandsänderungen von einer genau verfolgbaren Farbänderung begleitet sind) stellen sie z. B. fest, daß bei richtiger Regelung der H-Ionenkonzentration Na- und K-Ionen sich im Gemisch so verhalten, als sei es die gleiche Ionenart. H- und Na-(oder K-)Ionen beeinflussen ihre Wirksamkeit nicht nach einem additiven Gesetz. — *E. F. Burton* und *E. Bishop* [5]) finden prinzipielle Verschiedenheiten zur Solkonzentration je nach der Wertigkeit des fällenden Ions: Bei einwertigen Ionen steigt die zur Koagulation nötige Menge mit der Verdünnung des Sols. Bei zweiwertigen herrscht fast Unabhängigkeit von der Verdünnung. Bei dreiwertigen ändert sie sich annähernd proportional mit der Solkonzentration. Dabei bilden jedoch Barium und Cer Uebergänge zu den dreiwertigen Ionen [6]).

Methoden. Eine automatisch registrierende Wage konstruierte *S. Odén* [7]) zur Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit besonders in

---

[1]) Journ. of phys. Chem. **24**, 30, 630 (1920).
[2]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **26**, 28, 69 (1920).
[3]) J. Gann, Kolloidchem. Beih. **8**, 126 (1916).
[4]) L. Michaelis u. C. Timénez-Diaz, Koll.-Zeitschr. **29**, 184 (1921).
[5]) E. F. Burton u. E. Bishop, Journ. Phys. Chem. **24**, 701 (1920).
[6]) Journ. Phys. Chem. **25**, 517 (1921).
[7]) S. Odén, Koll.-Zeitschr. **18**, 33 (1916); **26**, 100 (1920).

Suspensionen von verschiedener Teilchengröße, und wandte diese zu Tonuntersuchungen an[1]). Auch das Absetzen von AgBr aus gelatinehaltigen Lösungen studierte er damit. Hier wirkte eine „Bindung der Gelatine seitens der Teilchen" modifizierend. *I. Nordlund*[2]) arbeitete bei Untersuchungen über Hg-Hydrosole damit. — Den Sprung des „Fällungswertes" eines Elektrolyten beim Wechsel seiner Wertigkeit benutzen *H. Freundlich* und *G. Pape* zum Studium der Geschwindigkeit von Reaktionen, bei welchen solche Wechsel erfolgen. Die Methode hat zuweilen Vorteile vor der Leitfähigkeitsmethode[3]). [Analoges müßte mit dem Wechsel der Quellbarkeit möglich sein. Die photographische Technik arbeitet damit: $FeCl_3$ gerbt, $FeCl_2$ verflüssigt die Gelatine. Chromatgelatine usw.] — Für quantitative Koagulationsmethoden war fast ausschließlich die Elektrolytkoagulation als Maß benutzt worden. Ihre Nachprüfung durch *F. V. v. Hahn*[4]) mit Sulfitsolen zeigt, daß die Methode der Mischungsreihen am brauchbarsten auch für kinetische Meßmethoden ist. *Schulze's* Tropfmethode hat den Vorteil, daß man mit nur 5 ccm Sol auskommt. Beim Titrationsverfahren von *Lindner* und *Picton* zeigt sich ein zu starker Einfluß der Titrationsgeschwindigkeit auf die flockende Elektrolytkonzentration.

Der Einfluß der Zusatzgeschwindigkeit zeigt sich auch sonst oft. Besonders *F. Powis*[5]) weist auf die Art der Zumischung, des Schüttelns usw. hin. Es ist zu beachten, daß bei Zugabe einer starken Elektrolytlösung trotz eifrigen Umrührens an einzelnen Stellen die Konzentration zeitweise eine höhere ist. Dadurch kann dort eine etwas stärkere Agglutination eintreten als in der Hauptmasse des Sols. Ein Sol mit Teilchen von ungleicher Größe ist aber nach den Feststellungen von *Galecki*[6]) und *Odén*[7]) unbeständiger als ein aus gleich großen Teilchen gebildetes. Deshalb setzte *Powis* den Elektrolyten in möglichster Verdünnung zu. Nach *H. B. Weiser, J. L. Sherrick* und *E. B. Middleton*[8]) brauchen $Fe(OH)_3$- und $Al(OH)_3$-Sole mehr Elektrolyte zur Flockung, wenn man sie langsam zusetzt. [Würde ein Adsorptionsrückgang infolge der Teilchenzusammentretung stattfinden, so sollte man eigentlich das Umgekehrte erwarten.] Den für den Mehrverbrauch geprägten Ausdruck „Akklimatisation" will *Weiser*[9]) nicht ganz gelten lassen. Die Adsorptionsverhältnisse werden durch die fraktionierte Fällung etwas anders. — Sind durch die Art des Zusatzes oder auch schon von vornherein neben hochdispersen auch einige gröbere Teilchen vorhanden, so wirken diese nach *H. D. Murray* bei der (weiteren) Flockung als Keime für die anderen. Damit mag zu-

[1]) Int. Mitt. f. Bodenk. 5, 257 (1915); 9, 301 (1919).
[2]) I. Nordlund, Koll.-Zeitschr. 26, 121 (1920).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 86, 458 (1914).
[4]) F. V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. 29, 226 (1921).
[5]) F. Powis, Journ. Chem. Soc. London 109, 734 (1916).
[6]) A. Galecki, Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 174 (1912).
[7]) S. Odén, ibid. 78, 682 (1912).
[8]) H. B. Weiser, J. L. Sherrick u. E. B. Middleton, Journ. Phys. Chem. 23, 203 (1919); 24, 30 (1920).
[9]) H. B. Weiser, Journ. Phys. Chem. 25, 399 (1921).

sammenhängen, daß *Lindner* und *Picton, Schulze* und *Freundlich* drei ganz verschiedene Reihen für das Arsensulfid-Ausflockungsvermögen der Kationen aufstellten. Allerdings glaubt *The Svedberg*, daß das Prinzip *Wi. Ostwald's* vom Wachsen der größeren Teilchen auf Kosten der kleineren vielfach etwas überschätzt worden sei [1]). In einer $CaSO_4$-Suspension ist diese Strukturänderung zwar deutlich bemerkbar, ganz erheblich weniger aber bei dem viel schwerer löslichen $BaSO_4$ [2]).

Die von *J. Lindeman* und *The Svedberg* [3]) durch oszillographische Entladung hergestellten Platinsole mit Aether-Alkohol-Mischungen als Dispersionsmittel koagulieren spontan nach einiger Zeit. Es gibt keine konstante obere Temperaturgrenze für die Existenz solcher Sole. Die Koagulationstemperatur hängt vielmehr ab von der Geschwindigkeit des Erwärmens.

Unberücksichtigt blieb bisher noch in den Betrachtungen über den Einfluß der Zusatzgeschwindigkeit (namentlich bei Emulsionsbereitungen) jener Faktor, welcher im *Harkins*-Theorem eine Rolle spielt: Die richtige Einlagerung der Moleküle in die neue Oberfläche. Wie bei der Tropfenzählmethode der Oberflächenspannungsbestimmung (vgl. diese) eine gewisse Zeit verstreichen muß, bis man die statische Oberflächenspannung bestimmen kann, so mögen auch hier die Moleküle des Dispersionsmittels und (bei Emulsoiden) des Dispersoids einige Zeit zur Orientierung nötig haben.

Gegenseitige Flockung von Kolloiden. Beim weiteren Ausbau des Prinzips von *W. Biltz* finden *H. Freundlich* und *W. Leonhardt* [4]) eine auffallend breite optimale Fällungszone bei der gegenseitigen Ausflockung des negativen V_2O_5-Sols und des positiven $Fe(OH)_3$- und $Al(OH)_3$-Sols. Ferner ist die zum Fällen der letzteren nötige Menge von V_2O_5 viel kleiner als die entsprechende Menge As_2S_3, Sb_2S_3 u. a. Es kommt also beim V_2O_5 auf die gleiche Menge eine größere elektrische Ladung.

Weitere Flockungsmittel. Mehrfach ist die Wirkung von Nichtelektrolyten untersucht worden. *P. Klein* gibt an, daß negativ (nicht positiv) geladene Kolloide durch fein verteilte oberflächenaktive Nichtelektrolyte geflockt werden [5]). — Um eine Sensibilisierung der Ausflockung von Suspensionskolloiden durch kapillaraktive Nichtelektrolyte handelt es sich in einer Arbeit von *H. Freundlich* und *P. Rona* [6]): Setzt man zu Eisenhydroxydsol Amylalkohol, Urethan, Kampher, Thymol usw., so ist eine viel geringere Menge der schwach koagulierenden einwertigen Anionen Cl', Br', J', oder NO_3' zur Koagulation genügend. Die dispersen Teilchen sind sensibilisiert und zwar dadurch, daß eine Adsorption der kapillaraktiven Stoffe auf ihrer Oberfläche eintritt, und daß infolge der viel geringeren Dielektrizitätskonstante die Ladung der Teilchen ver-

[1]) Koll.-Zeitschr. **28**, 201 (1921).
[2]) S. Odén, Ark. f. Kemi **7**, Nr. 26 (1920).
[3]) J. Lindeman u. The Svedberg, Koll.-Zeitschr. **29**, 1 (1921).
[4]) H. Freundlich u. W. Leonhardt, Kolloidchem. Beih. **7**, 172 (1915).
[5]) P. Klein, Koll.-Zeitschr. **29**, 247 (1921).
[6]) H. Freundlich u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. **81**, 85 (1917).

mindert wird. Eine Anwendung dieser Theorie auf die Biologie besagt, daß wahrscheinlich die narkotischen Stoffe nicht als solche fällend auf die Plasma- oder Zellwand der Kolloide wirken, sondern daß sie dieselben nur für die stets vorhandenen geringen Elektrolytmengen sensibilisieren. Auch *O. Meyerhof* rechnet mit einer solchen Sensibilisierung bei der Ausflockung von Hefemazerationssaft durch Aethylurethan. D. h. er nimmt die Notwendigkeit der Anwesenheit von Elektrolyten an, welche die eigentlichen Koagulationsbedinger sind[1]). — Um Flockung durch Abbau eines Schutzkolloids handelt es sich bei der Beobachtung von *H. Sallinger*[2]), daß geringe Mengen eines diastatischen Enzyms Stärkelösungen ausflocken. Die Stärke sei zugleich in Sol- und Gel-Form in der Lösung vorhanden. Die erste wirkt als Schutzkolloid für die zweite. Das Sol wird zuerst verzuckert. [Also ein Paradoxon für die klassische Chemie, ähnlich wie die anfängliche Flockung von Ag-Solen durch HNO_3.]

Altern, Reifung der Sole und Gele kann in Beziehung zur Koagulation stehen insofern, als sich der Dispersitätsgrad der Teilchen vermindert. Es muß sehr beachtet werden, daß zwei Wege möglich sind: Ein mehr oder weniger lockeres Zusammenlagern von schon vorhandenen Molekülkomplexen zu Sekundärteilchen, oder ein Anlagern von molekulardispersen an die gröberen Teilchen. Das Molekulardisperse (wenn nicht sogar Iondisperse) kann durch Neubildung (bei chemischen Umsetzungen) in übersättigter Form entstehen, oder es kann sich intermediär bilden infolge der größeren Lösungstension von zufällig kleineren Teilchen. Bei diesem letzteren Vorgang, der als „*Ostwald*reifung" bezeichnet wurde[3]), ist die Aussicht zur Bildung von Primärteilchen größer. Zusammenlagerung von fertigen Kolloidkomplexen ist in Gallerten nicht gut vorstellbar, *Ostwald*reifung (die bis zur Ausbildung makroskopischer Kristalle führen kann) ist dagegen sehr gut möglich. Auf photographischem Gebiet befassen sich besonders viele Arbeiten von *Lüppo-Cramer* mit der *Ostwald*reifung[4]). Weitere Beispiele aus der Photographie in der ausgezeichneten Monographie „The Silber Bromide Grain of Photographie Emulsions" von *A. P. H. Trivelli* und *G. E. Sheppard*[5]). Eine sehr bemerkenswerte Reifung von sehr dispersem Ag, welches in einem AgBr-Kristall durch Belichtung erzeugt worden war, erzielte *R. Lorenz*[6]) durch Erhitzung des Kristalls im Dunkeln auf 350°. Die Teilchen wurden gröber, der Zwischenraum größer. Noch deutlicher ist dies bei Ag in AgCl. *K. Endell* betont in seiner zusammenfassenden Arbeit über „Kornvergrößerung und Sinterung"[7]) die Bedeutung der *Ostwald*reifung auch in der Keramik. *The Svedberg* hatte zwar gesagt, daß man der *Ostwald*-

[1]) O. Meyerhof, Biochem. Zeitschr. 86, 325 (1918).
[2]) H. Sallinger, Koll.-Zeitschr. 25, 79 (1919).
[3]) R. E. Liesegang, Phot. Korresp. 1915, 656.
[4]) Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1914, 305, 362, 403, 464 usw.
[5]) A. P. H. Trivelli u. G. E. Sheppard, D. van Nostrand Co. New York 1921.
[6]) R. Lorenz, Koll.-Zeitschr. 18, 189 (1916).
[7]) K. Endell, Silikat-Zeitschr. 2, 1 u. 2 (1914).

reifung zu viel zuschreibe. Aber z. B. *C. Kühn*[1]) stellt fest, daß die Teilchenzahl in 1 ccm von (kalt) gefälltem $BaSO_4$, welche $69{,}3 \cdot 10^9$ betrug, beim Stehen im Lauf von 24 Stunden auf $46{,}4 \cdot 10^9$ zurückging. Ob es sich allerdings wirklich um *Ostwald*reifung handelte, wird nicht gesagt. Offen bleibt diese Frage auch in einer Reihe von anderen Fällen, z. B. bzgl. des von *H. Rathsburg*[2]) studierten Alterns des Osmiumdioxyds, wobei sich deutlich der *Freundlich*'sche Adsorptionsrückgang bemerkbar macht, oder bzgl. des Uebergangs des emulsoiden MnO_2 in die viskosere suspensoide Form[3]) usw.

Beim Suchen nach dem Wesen der Kräfte, welche zu einem Zusammentritt von gleichen Teilchen drängen, ist auch das von *Faraday* beobachtete Altern von äußerst dünnen Silber-, Gold- und anderen Schichten, welche auf Glas ausgebreitet sind, zu beachten. Ultramikroskopische Studien über dieses Zusammentreten (welches mit einer erheblichen Zunahme des elektrischen Widerstandes und mit den typischen Farbänderungen verbunden ist) liegen von *L. Hamburger* vor[4]). — Allerdings darf man daraus vielleicht nicht gleich auf eine Art „Verlangen der Teilchen zueinander" schließen. Diese „Entglasung" im Vakuum durch thermische oder Kathodenzerstäubung der Metallmembranen tritt erst ein, wenn man Luft zutreten läßt. Das zur Verminderung der Oberfläche des Metalls Treibende könnte also von adsorbierten Atmosphärilien ausgeübt werden. Ein ebenfalls unter Kontraktion erfolgendes Altern von galvanischen Nickelüberzügen beobachteten *V. Kohlschütter* und *H. Stäger*[5]).

X. Bedeutung der Elektrizität für die kolloiden Zustände.

Eine Zusammenfassung dessen, was eine verschiedene Ladung von dispersen Teilchen und Dispersionsmitteln bedingt, gibt in anschaulicher Form *V. Kohlschütter*[6]), ferner *H. Handovsky*[7]).

Positiv und negativ geladene Kolloide. Noch 1918 mußte *Wo. Ostwald*[8]) bedauernd feststellen, daß in der Buchliteratur kaum Rücksicht darauf genommen worden sei, daß man nicht bei der Unterscheidung zwischen positiven und negativen Kolloiden den Ladungssinn als charakteristisch für einen bestimmten chemischen Stoff im Kolloidzustande ansehen dürfe. Denn Gold, Eisenhydroxyd, Jodsilber, Albumin usw. kann sowohl in positiver wie negativer Form auftreten. — Inzwischen ist diese Auffassung immer mehr durchgedrungen, aber die alten Auflagen

[1]) C. Kühn, Zeitschr. f. angew. Chem. **28** I, 126 (1915).
[2]) H. Rathsburg, Dissert. (Danzig 1915).
[3]) E. J. Witzeman, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1079 (1915); **39**, 25 (1917).
[4]) L. Hamburger, Koll.-Zeitschr. **23**, 177 (1918).
[5]) V. Kohlschütter u. H. Stäger, Helv. Chim. Acta **3**, 584, 614 (1920).
[6]) V. Kohlschütter, Erscheinungsformen, 246.
[7]) H. Handovsky, Leitfaden d. Kolloidchemie (Dresden 1922), 83.
[8]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **22**, 79 (1918).

der Bücher sind natürlich noch vielfach in Benutzung. *R. Keller*[1]) schlägt vor, man möge vorsichtiger sagen: $Fe(OH)_3$ in KOH anodisch wandernd, Kongorubin in Alkohol kathodisch wandernd usw. Sein in mehreren Monographien durchgeführter Versuch[2]), die selektive Farbenbindung durch die einzelnen Bestandteile der pflanzlichen und tierischen Gewebe zu erklären durch eine Art Kataphorese infolge einer Elektropolarität der Gewebsbestandteile, sollte bei den Histologen und Physiologen doch etwas mehr beachtet werden. *A. Bethe*[3]) ist nicht einverstanden mit dem von *Keller*[4]) ausgesprochenen Satz, daß die Wanderung aller Farbstoffe nur von der Reaktion der Flüssigkeit abhängt. *Keller* dürfte mit Umladungen zu tun gehabt haben, wie man sie bei einigen sulfosauren Farbstoffen auf stärkeren Säurezusatz oder bei einigen basischen Farbstoffen durch Zugabe größerer Mengen Alkali erhalten kann. In andern Fällen blieb aber die Umladung aus. Wie Zugabe von NaOH zu einem basischen Farbstoff kann auch eine solche von größeren Mengen Neutralsalz (Na_2SO_4, NaCl) eine Umladung bewirken. Vielleicht wird hier unter Zurückdrängung der Dissoziation ein Zusammentritt von Teilchen bewirkt, und diese sind nun durch andere Ionenadsorption anders geladen als die nicht zusammengelagerten.

Apparatur zur Kataphorese. Die von *Quincke, Cotton, Mouton, Svedberg, Ellis* angebahnte mikroskopische Methode der Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen wird von *The Svedberg* und *H. Andersson* weiter ausgebildet. Es kam hauptsächlich auf eine Vermeidung der schädlichen Wirkungen der Elektrolyse der Sole an. Bei Verwendung von Gleichstrom wurde er deshalb nur während der Sekundenbruchteile der photographischen Aufnahme wirken gelassen. Als Sol diente kolloide Goldlösung. Noch mehr bewährten sich die Messungen mit Wechselstrom. Hierbei war ein Hin- und Zurückpendeln der Teilchen in der gleichen Bahn erwartet worden. Die Eindrücke auf der photographischen Platte hätten sich dann summiert. Aber infolge der *Brown*'schen Bewegung traten Abweichungen von der Bahn ein. Trotzdem gelang die Methode nach einiger Uebung[5]). *A. v. Szent-Györgyi*[6]) setzte der optisch nicht auflösbaren Eiweißlösung etwas reine Tierkohle zu, deren Wanderung mikroskopisch verfolgt werden kann. Zwar würde die Tierkohle allein nur anodisch wandern. Nach der Eiweißadsorption nimmt sie jedoch deren Wanderungsrichtung an. — Der von *Coehn* und *Galecki* angegebene Ueberführungsapparat wurde von *A. Steigmann*[7]) in eine verbesserte Form gebracht. Den von *R. Keller*[8]) angegebenen Kataphoreseapparat findet *A. Bethe*[9]) zu primitiv.

---

[1]) R. Keller, Koll.-Zeitschr. **26**, 173 (1919).
[2]) R. Keller, Koll.-Zeitschr. **25**, 60 (1919).
[3]) A. Bethe, Koll.-Zeitschr. **27**, 13 (1920).
[4]) R. Keller, Koll.-Zeitschr. **24**, 60 (1919).
[5]) Koll.-Zeitschr. **24**, 115 (1919).
[6]) A. v. Szent-Györgyi, Biochem. Zeitschr. **110**, 116, (1920).
[7]) A. Steigmann, Koll.-Zeitschr. **27**, 37 (1920).
[8]) R. Keller, Koll.-Zeitschr. **27**, 255 (1920).
[9]) A. Bethe, Koll.-Zeitschr. **27**, 13 (1920).

Leitfähigkeit kolloider Lösungen. Hierbei ist immer noch Rücksicht zu nehmen auf die von *H. Freundlich* aufgeworfene Frage, in welchem Maß die Elektrolyte (besonders die adsorbierten) einerseits und das Kolloid allein anderseits Ursache der Leitfähigkeit sind. Die Wanderung der kolloiden Teilchen sowie der Ionen gehorcht wenigstens annähernd dem *Stokes*'schen Gesetz[1]). *H. Nordenson*[2]) stellt fest: Wird eine gewisse Substanzmenge einerseits iondispers, anderseits kolloid aufgelöst, so verhalten sich die von ihr hervorgerufenen Leitfähigkeiten umgekehrt wie die zweiten Potenzen der Radien. — Unstimmigkeiten in den bisherigen Berechnungen veranlassen *F. Powis* zur Aufstellung der folgenden Theorie. Von den dispersen Teilchen z. B. eines Silbersols werden sowohl Anionen wie Kationen adsorbiert. Die Verteilung der beiden Ionenarten sei keine gleichmäßige. Vielmehr befinde sich ein Ueberschuß des Anions und ein solcher des Kations in verschiedenen Abständen von der Oberfläche des kolloiden Teilchens. Unter diesen Bedingungen kann die Ladung eines Teilchens nicht mehr nach dem Gesetz von *Stokes* bestimmt werden[3]).

Bei der zeitlichen Hydrolyse des $FeCl_3$ (*J. Goodwin* 1896), $SnCl_4$ (*W. Foster* 1899, *R. Kowalewsky* 1900), $ZrCl_4$ (*R. Rues* 1903) nimmt die spezifische Leitfähigkeit zu. *K. L. Wagner* (1913) hatte dies durch Adsorptionsrückgang zu deuten versucht. Die hierfür verantwortliche Dispersitätsverminderung der Metallbase hatte er direkt nachweisen können. *Wo. Pauli* und *J. Matula*[4]), welche sich immer wieder gegen die allzu starke Betonung der Adsorption bei Kolloidreaktionen wenden, lehnen für das $Fe(OH)_3$-Sol die *Wagner*'sche Theorie ab und versuchen sie durch eine rein chemische zu ersetzen. Ebenso ablehnend verhält sich *A. Stiegler*[5]), der eine Zunahme der Leitfähigkeit bei dem durch NaOH peptisierten SnO_2 feststellt. *Stiegler* deutet mehrere Erklärungsmöglichkeiten an, ohne sich für eine zu entscheiden. Die Leitfähigkeitsabnahme beim Altern von Alkaliproteinen führt *Wo. Pauli*[6]) auf Laugenbindung durch tautomere Umlagerung in der Peptidbindung zurück.

Man bekommt nach *G. v. Hevesy* einen allgemeinen Ueberblick über den Zusammenhang zwischen Größe und Ladung der Elektrizitätsträger in Flüssigkeiten, wenn man vom Satz ausgeht, daß Elektrizitätsträger (Ionen, Dispersoide usw.) bestrebt sind, sich zu einem annähernd konstanten Potential aufzuladen, welches, falls Wasser als Lösungs- bzw. Dispersionsmittel dient, rund 70 Millivolt beträgt[7]). *M. Polányi* greift auf die Feststellung von *Dumanski* (1907) zurück, daß die in Gelatinegallerten gelösten Elektrolyte den Strom nur wenige Prozent schlechter leiten als die gleichen Elektrolyte in Wasser. Kristalline Nichtelektrolyte

---

[1]) A. Westgren, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 63 (1914).
[2]) H. Nordenson, Koll.-Zeitschr. **16**, 65 (1915).
[3]) F. Powis, Trans. Faraday Soc. **11**, 116 (1916).
[4]) Wo. Pauli u. J. Matula, Koll.-Zeitschr. **21**, 49 (1917); **26**, 20 (1920).
[5]) A. Stiegler, Koll.-Zeitschr. **29**, 65 (1921).
[6]) Wo. Pauli, Kolloidchemie d. Eiweißkörper I (Dresden 1920), 89.
[7]) G. v. Hevesy, Koll.-Zeitschr. **21**, 129 (1917).

setzen dagegen die Leitfähigkeit in dem Maße herab, als sie die Viskosität erhöhen. Hier besteht also ein großer Unterschied. Die geringere (aber tatsächlich auch vorhandene) Verminderung der Leitfähigkeit durch lyophile Kolloide wird dadurch erklärt, daß die Ionen die kolloiden Teilchen nicht mitschleppen, während sie dies mit den kristallinen Nichtelektrolyten tun. Teilweise erklärt sich die Wirkung der Kolloide dadurch, daß sie die Ionen zu Umwegen zwingen, also ihren Weg verlängern. Nach *Cybulski* und *Duain Borkowsky* (1909) verschiebt sich die relative Ueberführungszahl von Kation und Anion durch Zugabe eines Kolloids merklich. Denn die Diffusionspotentiale von Basen und Säuren sind in kolloiden Medien modifiziert. Meistens ist dadurch die Wanderung des Kations stärker behindert als jene des Anions. Der Deutungsversuch hierfür lautet: Die Kolloidteilchen besitzen eine wässerige Hülle, welche für die verschiedenen Ionen verschieden permeabel ist [1]). — Größere Bedeutung auch für die Kolloidchemie wird die von *M. Born* [2]) vorgetragene Dipoltheorie erlangen, nach welcher man weniger mit Anlagerungen von Wassermolekülen zu rechnen braucht. — Bei seiner Untersuchung der Leitfähigkeit der Seifenlamellen findet *W. Rickenbacher* eine Zunahme derselben in den dünnsten Schichtdicken des farbigen Blatts und erklärt dieselbe nach dem *Gibbs*'schen Theorem durch Stoffanreicherung an der Oberfläche. Im schwarzen Fleck besteht diese Leitfähigkeitszunahme nicht [3]). *H. Rietz* [4]) wollte dagegen keine Entscheidung darüber fällen, ob es sich um Ursachen chemischer oder rein physikalischer Art handele, wenn die Leitfähigkeit nicht proportional der Dicke des Häutchens ist.

Isoelektrischer Punkt. Derselbe spielt besonders in den zahlreichen Arbeiten von *J. Loeb* [5]) über die Quellung der Gelatine usw. eine Hauptrolle. Demgegenüber betont *Wo. Ostwald* [6]), „daß isoelektrischer Punkt (resp. Neutralität) nicht notwendig Ausflockung bedingt. Diese, den klassischen Physiko-Chemikern vielleicht wegen der ansprechenden *Bredig*'schen Verknüpfung mit dem Kapillarelektrometer besonders lieb gewordene Vorstellung ist nicht nur von *Hardy* schon widerlegt worden, sondern in einer ganzen Reihe von Fällen ist inzwischen gezeigt worden, daß Neutralität und Flockung nicht in dem angenommenen einfachen Zusammenhang stehen". Besonders die Arbeiten von *R. Ellis* [7]) und *F. Powis* [8]) an Oelemulsionen haben bewiesen, daß die Flockung schon in einigem Abstand vom isoelektrischen Punkt erfolgen kann. Auch beim Arsensulfid-Sol fand *F. Powis* [9]) die „Koagulationskonzentration"

[1]) Cybulski u. Duain Borkowsky, Biochem. Zeitschr. **104**, 237 (1920).
[2]) M. Born, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 401 (1920).
[3]) W. Rickenbacher, Kolloidchem. Beih. **8**, 139 (1916).
[4]) H. Rietz, Chem.-Ztg. **41**, 201 (1917).
[5]) J. Loeb, Journ. Gen. Physiol. **1**, 39, 237 (1918); **1**, 363, 559 (1919); **4**, 187 (1921) usw.
[6]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **19**, 159 (1916).
[7]) R. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 145 (1914).
[8]) F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 91, 186 (1914).
[9]) F. Powis, Journ. Chem Soc. **109**, 734 (1916).

nicht am isoelektrischen Punkt. — *Wo. Ostwald*[1]), der auch an anderen Stellen energisch die ungewöhnlich große Bedeutung der H-Ionenkonzentration für viele kolloidchemische Vorgänge bestreitet, geht gewiß viel zu weit, wenn er bei der Besprechung von *H. Schade's* „Physikalische Chemie in der inneren Medizin" (Dresden 1921) meint, die Kolloidchemie sei mit diesem Thema in eine Sackgasse gefahren.

Eine eigenartige Abhängigkeit der chemischen Reaktionsfähigkeit vom Ladungszustand der Gelatine beschreibt *J. Loeb*[2]): Beim isoelektrischen Punkt wirkt sie nicht reduzierend auf $AgNO_3$; wohl ein wenig auf der sauren, und natürlich noch stärker auf der alkalischen Seite.

Die Ladungsbestimmung durch Kapillarität, wie sie *F. Fichter* (1911) mit Filtrierpapier ausführte (positive Sole werden an der Eintauchstelle gefällt, negative steigen hoch), bedarf nach *Wo. Ostwald*[3]) einer Nachprüfung. Für *A. W. Thomas* und *J. D. Garrand*[4]) ist die Methode nur dann richtig, wenn man mit verdünnten negativen und mit konzentrierteren positiven Kolloidlösungen arbeitet.

Elektrisches Elementarquantum. Bei dem noch immer dauernden Streit zwischen der Schule von *F. Ehrenhaft* und der Mehrzahl der anderen Elektroniker spielen kolloidchemische Probleme eine große Rolle. Nach *R. A. Millikan*[5]) bringen *Ehrenhaft's* Untersuchungen nicht ein einziges Beweisstück für die Existenz einer Ladung, die kleiner ist als ein Elektron. Wahrscheinlich macht er falsche Annahmen über die Dichte und sphärische Form seiner Partikel. Aber selbst wenn diese Annahmen richtig wären, würden die Experimente nur zeigen, daß die *Einstein-Brown*'sche Bewegungsgleichung nicht von allgemeiner Gültigkeit ist, und daß das Fallgesetz für solch kleine geladene Partikel ganz anders ist, als er annahm. Es ist aber höchst unwahrscheinlich, daß einer dieser Schlüsse aus seinen Experimenten gezogen werden darf. Denn *I. Nordlund* und *A. Westgren*, ferner *R. Lorenz*[6]) haben die *Einstein*sche Gleichung in Flüssigkeiten mit weit kleineren Partikeln, als *Ehrenhaft* sie annimmt, bestätigt. Nach den Versuchen von *R. Bär* und *F. Luchsinger*[7]) liefert die Methode mit dem Schwebekondensator solange für die Ladung des Elektrons den richtigen Weg, wie das Widerstandsgesetz von *Stokes-Cunningham* für sie gilt, und die Teilchen Kugelform haben und ihre Dichte diejenige des kompakten Materials ist. Bei in Stickstoff durch Verdampfung erzeugten Selenteilchen ist dies bis herab zu einem Teilchenradius von etwa $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm meist der Fall. Die bei kleineren Teilchen gefundenen Unterschreitungen der Elektronenladung sind zurückzuführen

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **29**, 111 (1951).
[2]) J. Loeb, Journ. Gen. Physiol. **1**, 24 (1918).
[3]) Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. **10**, 197 (1919).
[4]) A. W. Thomas u. J. D. Garrand, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 101 (1918).
[5]) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. [4] **50**, 729 (1916).
[6]) R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit (Leipzig 1922).
[7]) R. Bär u. F. Luchsinger, Physik. Zeitschr. **22**, 225 (1921).

auf ein Versagen des *Stokes*-Gesetzes. Außerdem fanden sich beträchtliche Dichteunterschiede in den einzelnen Selenteilchen.

Dielektrizitätskonstante. Einer ausgedehnteren Beachtung empfiehlt dieselbe *R. Keller*[1]). Gläubige Hörer hat er allerdings vorläufig noch kaum gefunden bei den Physiologen und Histologen[2]), an welche er sich mit seiner Elektromikroskopie hauptsächlich wendet. Obgleich er sich in vielem auf die so wichtigen Befunde von *P. Walden*[3]) und *R. Beutner*[4]) stützen kann, So will er gefunden haben, daß die Dielektrizitätskonstante des frischen Blutserums mit seinen 5 Proz. Eiweißgehalt eine höhere als diejenige des Wassers sei, welches bisher an höchster Stelle stand. Er vermutet hier und in einigen anderen Körperflüssigkeiten ein geheimnisvolles Etwas von ungewöhnlich hoher Konstante. Bei Gelatinelösungen ist dieselbe dagegen unerwartet niedrig. Die Dielektrizitätskonstante einer Flüssigkeit ist deshalb so wichtig, weil sie einer jener Faktoren ist, der ihre Dissoziationskraft bestimmt. (Die Dissoziationskonstante der Lösemittel steigt mit der dritten Potenz seiner Dielektrizitätskonstante. *Walden.*) Da frisches Menschenserum 85 gegenüber Wasser 81 hat, kann in ersterem die chemische Reaktionsfähigkeit (infolge erhöhter Dissoziation) erheblich gesteigert sein. Ferner ladet sich (nach *A. Coehn*) bei Berührung ein Stoff von höherer Dielektrizitätskonstante positiv. Sofern also nicht stärkere chemische Ionenladungen (Azidität oder Basizität des Dispersionsmittels) entgegenwirken, sollte ein höher dielektrisches Kolloid positiver laden und zur Anode wandern. — Es wäre falsch, wenn derartige Anschauungen weiterhin unbeachtet blieben. Jedenfalls sind Nachprüfungen empfehlenswert. — Auch *Wo. Ostwald*[5]) schlägt eine Brücke von den *Walden*'schen Feststellungen zur Kolloidchemie: Das Quellungsvermögen einer Anzahl organischer Flüssigkeiten für Kautschuk nimmt sehr stark ab mit steigender Dielektrizitätskonstante: Die zweite bis dritte Wurzel des Quellungsvermögens ist umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante. — Es ist zweifellos, daß auf diesem Gebiet in Kürze viel fruchtbringende Arbeit geleistet werden wird.

Die elektrische Doppelschicht, über deren Bedeutsamkeit sich die Elektrophysiker immer noch nicht einig sind, spielt in der *Smoluchowski*schen Koagulationstheorie eine größere Rolle, nachdem er nachgewiesen hatte, daß die Stabilität der kolloiden Lösungen nicht bedingt sein kann durch eine elektrostatische, einfach dem *Coulomb*'schen Gesetz gehorchende Abstoßung der Teilchenladungen. Jedoch bekennt *M. v. Smoluchowski*[6])

---

[1]) R. Keller, Koll.-Zeitschr. **26**, 173; **27**, 255 (1920); **29**, 193 (1921); Biochem. Zeitschr. **115**, 134 (1921); Zeitschr. f. physik. Chem. **98**, 338 (1921).

[2]) Elektro-histologische Untersuchungen an Pflanzen und Tieren (Prag-Smichov 1920); Naturwiss. Wochenschr. **20**, Nr. 47 (1921).

[3]) P. Walden, Koll.-Zeitschr. **27**, 97 (1920).

[4]) R. Beutner, Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben und ihre künstliche Nachahmung durch synthetische organische Substanzen (Stuttgart 1920).

[5]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **29**, 100 (1921).

[6]) M. v. Smoluchowski, Koll.-Zeitschr. **18**, 194 (1916).

selber, „daß wir derzeit nicht wissen, ob die Doppelschichttheorie bei so kleinen Teilchen überhaupt noch anwendbar ist". „Das meiste, was wir über Kolloidteilchen behaupten, bildet eine weitgehende Extrapolation der im mikroskopischen Gebiet gültigen Gesetze auf das Ultramikroskopische, und es kann nur durch spezielle, sehr sorgfältige Messungen entschieden werden, inwieweit dieselbe in Wirklichkeit zutrifft." Unter diesen Bedingungen ist es kaum angebracht, auf die an sich sehr interessanten Untersuchungen von *A. Coehn* und *J. Franken* über die Berührungselektrizität fester Dielektrika gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten [1]) usw. näher einzugehen. — Nach *A. W. Porter* [2]) ist die Ursache der elektrischen Doppelschicht kolloider Teilchen in einer Reihe von Fällen nicht zurückzuführen auf Ionenadsorption, sondern auf den Durchtritt von Elektronen durch die Grenzfläche. Bei *W. Harrison* [3]) geht die Betonung des Dynamischen noch weiter: Die auf der Oberfläche fixierten Atome sind einem ständigen Bombardement von positiv oder negativ geladenen Ionen ausgesetzt. Jede einzelne Stelle dieser Fläche kann nacheinander positiv oder negativ oder neutral sein. Was man als Kontaktdifferenz bestimmt, ist der Durchschnitt durch diese Zustände.

Wasserfallelektrizität. So hat *P. Lenard* [4]) die beim Zerstäuben von Wassertropfen auftretenden elektrischen Ladungen genannt. *C. Christiansen* [5]) nennt sie Balloelektrizität. Nach *Lenard* sitzt etwas unterhalb der Oberfläche innerhalb des Wassers selbst eine elektrische Doppelschicht. Außen sitzt die negative Ladung [Elektronenüberschuß], innen die positive [Elektronenmangel]. Durch turbulente Luftbewegungen können so kleine Teilchen abgerissen werden, daß diese nur negative Ladung tragen. Bei *Lenards* Erklärung der Entstehung der Doppelschicht wird man an *Langmuir* und *Harkins* erinnert: Die senkrecht zur Oberfläche gerichteten Molekularkräfte sollen die Moleküle so drehen oder innerlich verzerren, daß die „massiveren Teile" der Moleküle dem Innern der Flüssigkeit genähert werden. [Später spricht er von den massiveren Teilen der Atome, also von deren Kernen, die positiv geladen sind.] Auch beim amorphen Erstarren der Wassertröpfchen bleibt nach *Lenard* die elektrische Doppelschicht bestehen. Bei NaCl-Lösung soll die äußerste Lage NaCl-frei sein. Hier könnte also reines Wasser, mit negativer Ladung, abgerissen werden. *Christiansen* hat eine mehr chemische Deutung versucht: eine mechanische Spaltung der neutralen Moleküle in H- und OH-Ionen. *Simpson's* Gewittertheorie fußt auf dem *Lenard*-Effekt: der Bildung negativer Träger beim Zerstäuben der Wassertropfen. Eine Berechnung von *R. Seeliger* ergibt [6]), daß diese ausreicht zur Erklärung der für Blitze notwendigen Felder. — Auch beim umgekehrten Vorgang: beim Durch-

[1]) A. Coehn u. J. Franken, Ann. d. Phys. [4] **48**, 1005 (1915).
[2]) A. W. Porter, Trans. Faraday Soc. **16**, 135 (1921).
[3]) W. Harrison, Trans. Faraday Soc. **16**, 116 (1921).
[4]) P. Lenard, Ann. d. Phys. [4] **47**, 463 (1915).
[5]) C. Christiansen, Ann. d. Phys. **51**, 530 (1916); Zeitschr. f. physik. Chem. **90**, 628 (1915).
[6]) R. Seeliger, Wiener Ber. **125** [IIa], 1167 (1916).

perlen von Gasen durch Flüssigkeiten, z. B. elektrolythaltigem Wasser[1]) oder durch Quecksilber[2]), können solche Ladungsvorgänge auftreten.

Elektrische Umladung. Während „unbeständige Sole" bei Zusatz einer gewissen Elektrolytmenge ausflocken, tun das die „beständigen Kolloide" nicht. Auf Anregung von *J. Perrin* untersucht *F. Schoucroux*[3]), ob das Verhalten der instabilen Kolloide dadurch bedingt sei, daß sie bei der Vermehrung der H- oder OH-Ionenkonzentration zwar dem Nullpunkt der elektrischen Ladung zustreben, daß sie sich jedoch nicht umladen lassen. Umladung würde nämlich wieder den Zusammentritt der Teilchen verhindern. Die Beobachtungen an Solen von Gummigutt, Mastix, As_2S_3 und $Fe(OH)_3$ stützen diese Anschauung. Jedoch zeigen sich an den stabilen Solen einige noch näher zu untersuchende Erscheinungen, die damit zusammenhängen, daß die Mizellen im elektrischen Feld Wasser mit sich schleppen. — Nach *A. v. Szent-Györgyi*[4]) haben die einwertigen Kationen höchster Entladungsspannung auf natives oder denaturiertes Albumin weder fällende noch umladende Wirkung (K, Na, NH_4). Zweiwertige Katione hoher Entladungsspannung haben bloß umladende Wirkung (Ca, Mg). Die anderen Kationen geringerer Entladungsspannung zeigen beide Wirkungen, die bei verschiedenen Konzentrationen liegen. Im Gegensatz zum denaturierten Albumin fallen beim nativen Umladung und Flockungsmaximum stets zusammen. — Wiederholtes Filtrieren eines positiven $Fe(OH)_3$-Sols durch Filtrierpapier kann dasselbe elektrisch neutral und nachher sogar negativ machen. Dieses durch wiederholte Filtration umgeladene Sol vermag also positives $Fe(OH)_3$ auszufällen. *T. Malarski*[5]) erklärt dies durch Umlagerungen der elektrischen Doppelschicht an der Grenze der dispersen Teilchen und der Flüssigkeit. — [Auf die Möglichkeit derartiger prinzipieller Umwandlungen sollte man mehr achten, wenn man z. B. durch Filtrieren nur eine „Reinigung" herbeiführen will.]

Eine elektrische Quellungstheorie versuchen *R. C. Tolman* und *A. E. Stearn*[6]): Adsorption von H- oder OH-Ionen auf Fibrin fördert deren Quellfähigkeit. Dies wird zurückzuführen versucht auf eine elektrostatische Abstoßung der Teilchen. Wenn Neutralsalze, namentlich solche mit mehrwertigen Ionen, diese Quellungsbeförderung wieder aufheben, so soll dies durch Aufhebung der elektrostatischen Abstoßung geschehen. — Daß auch für manche anderen kolloidchemischen Probleme derartige elektrische Deutungen auftreten werden, ist zu erwarten.

Die Ladung der Membranen. Nur kurz können erwähnt werden die wichtigen Arbeiten von *R. Beutner*[7]), welche dieser in der Mono-

[1]) A. Coehn u. H. Mozer, Ann. d. Phys. [4] **43**, 1048 (1914).
[2]) G. Aronheim, Zeitschr. f. physik. Chem. **97**, 95 (1921).
[3]) F. Schoucroux, Journ. d. Phys. et le Radium [VI] **1**, 65 (1920).
[4]) A. v. Szent-Györgyi, Biochem. Zeitschr. **110**, 119 (1920).
[5]) T. Malarski, Koll.-Zeitschr. **23**, 113 (1918).
[6]) R. C. Tolman u. A. E. Stearn, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 264 (1918).
[7]) R. Beutner, Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 385 (1914) u. a.

graphie „Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben und ihre künstliche Nachahmung durch synthetische organische Substanzen" (Stuttgart 1920, Enke) zusammenfaßte. Denn bei dieser Stromerzeugung ohne Metalle bestehen die Membrane nicht aus kolloidem Material, sondern aus einem „Oel" im Sinne von *Cremer*; d. h. aus einer mit Wasser nicht völlig mischbaren organischen Flüssigkeit. Diese (z. B. Phenol) liegt zwischen zwei verschiedenen Elektrolytlösungen (z. B. KCl und NaCl). Auf das Gebiet der biologischen Kolloidlehre greifen schon über die entsprechenden Versuche mit tierischen oder (wie sie auch *J. Loeb* ausführte) mit pflanzlichen Geweben. Auch dann, wenn der gleiche Elektrolyt, nur in verschiedenen Konzentrationen, angewandt wird. Schließlich können auch Ketten erzeugt werden aus zwei verschiedenen Oelen zwischen zwei identischen wässerigen Lösungen. In der belebten Natur spielen letztere eine große Rolle, indem Doppelmembranen vorhanden sind.

Lokalströme innerhalb der Membrane nimmt *H. Freundlich* [1]) an als Ursache für die abnormen oder negativen Osmosen; d. h. wenn sich die Flüssigkeit zwischen isoosmotischen Lösungen bewegt, oder wenn sie gar von einer konzentrierteren zu einer verdünnteren Lösung geht. Die durch Kapillarwirkungen entstandene Strombahn liegt einerseits in den Membranporen der (nichtquellbaren) Membrane. Anderseits muß man annehmen, daß wenigstens etwas Strom durch die feste Wand der Membrankapillaren geht, damit der Strom wieder geschlossen wird. Diese Annahme ist nach den Erfahrungen von *G. Schulze* [2]) über die Leitfähigkeit von Silikaten usw. nicht zu gewagt.

A. Bethe und *Th. Toropoff* schalteten ein poröses Diaphragma von Gelatine, Eiweiß, Agar, Kollodium, Pergament oder Kohle in eine Elektrolytlösung, durch welche ein Strom ging. An beiden Seiten des Diaphragmas traten entgegengesetzte Konzentrationsänderungen aller enthaltenen Ionen ein [3]). Das wird gedeutet: Entweder gehen Anionen oder Kationen in die unbewegte Wandschicht der Porenräume des Diaphragmas. Dadurch erfahren sie eine Verminderung ihrer Beweglichkeit. Das Wasser bewegt sich im Sinn der Lösung der freibeweglichen Ionen. Da die Hydratation der Ionen eingreift, fällt der Indifferenzpunkt der Wasserbewegung nicht genau zusammen mit dem isoelektrischen Punkt [4]). — Mit *Zsigmondy*schen Membranen (aus Zelluloseestern) mit bestimmter Membrangröße stellte *P. H. Prausnitz* [5]) Versuche an, bei welchen die Elektroden, wie bei dem *Schwerin*-Verfahren, dem Diaphragma dicht anlagen. Viele Elektrolyte beförderten die kathodische Wanderung des Wassers. Aluminiumsulfat oder Thoriumchlorid, u. a. auch HSO_4, verzögerten dieselbe jedoch oder wandelten sie sogar in eine schwach anodische um. Auch *Prausnitz* nimmt im Anschluß an *A. Bethe* und *Th. Toropoff* an, daß sich das Dia-

[1]) H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. **18**, 11 (1916).
[2]) G. Schulze, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 168 (1914).
[3]) A. Bethe u. Th. Toropoff, Zeitschr. f. physik. Chem. **88**, 689 (1914).
[4]) A. Bethe u. Th. Toropoff, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 597 (1915).
[5]) P. H. Prausnitz, Koll.-Zeitschr. **29**, 293 (1921).

phragma wie eine Zwischenelektrode verhält. Für die „Aufladung" des Diaphragmas, d. h. für die Erhöhung eines Potentials gegen die in den Poren befindliche Lösung scheint hauptsächlich die Adsorption der OH-Ionen (oder auch anderer Anionen) verantwortlich zu sein. Zurückdrängung dieser Adsorption setzt die kathodische Elektroosmose herab. — Auch für *A. Gyemant*[1]), der im Anschluß an *J. Perrin* mit pulverförmigen Membranen (Kaolin, Kohle Fe_2O_3), ferner mit Agargallerte, Kollodiumhaut, Filtrierpapier arbeitet, sind die Aufladungen, welche der Elektrosmose zugrunde liegen, auf Ionenadsorption zurückzuführen. — Zahlreiche technische Anwendungen hat die Elektrosmose durch die Bemühungen der vom Grafen *Schwerin* gegründeten Elektroosmose-Gesellschaft gefunden.

J. Loeb hatte festgestellt, daß eine meßbare Potentialdifferenz auftritt, wenn man eine Proteinlösung durch eine Kollodiummembran von einer wässerigen Lösung trennt. Gelatinechlorid ladet sich positiv, ein Metallgelatinat negativ. Der Umkehrpunkt liegt beim isoelektrischen Punkt. Diese Potentialdifferenz wechselt in ähnlicher Weise wie der osmotische Druck, die Quellung und die Viskosität bei Zugabe von Neutralsalzen, bei Aenderung der H-Ionenkonzentration oder bei einem Valenzwechsel des Ions, das mit der Gelatine verbunden ist[2]). *F. G. Donnan*[3]) brachte auf die eine Seite einer Membran Gelatinechlorid, auf die andere Seite gelatinefreie HCl von der gleichen p H. Es stellte sich ein Gleichgewicht ein, wenn ein Teil der HCl von der Gelatineseite auf die andere Seite übergetreten war. (Es muß nicht notwendigerweise ein Kolloid sein. Es kann auch ein Kristalloid sein, dessen eines Ion die Membran nicht zu durchdringen vermag.) Nach *Loeb* ist diese ungleiche Verteilung der Säure (oder anderer Kristalloide) auf den beiden Seiten der Membran zu erklären durch die oben erwähnte Ladung. *Loeb* sagt: Nur die Valenz des mit dem Protein verbundenen Ions ist von Einfluß auf den osmotischen Druck. Gelatinechlorid (oder -nitrat oder -azetat) hat bei gleicher p H und Gelatinekonzentration nicht den doppelten, sondern den vier- bis sechsfachen osmotischen Druck wie Gelatinesulfat. Auch dies erklärt sich durch *Donnan's* Gleichgewicht. — Bei einer anderen Reihe von Versuchen von *J. Loeb*[4]) ist die Kollodiummembran auf der einen Seite überzogen mit einer dünnen Schicht von Gelatine, Kasein oder Eiweiß. Es kann dadurch zu negativer Osmose kommen, während nichtbehandelte Membranen unter sonst gleichen Verhältnissen positive Osmose zeigen. Diese Eigentümlichkeit zeigt sich nur bei jenen niederen Elektrolytkonzentrationen (bis maximal $^1/_{16}$ n), bei welchen der Wasserdurchtritt durch die Membran hauptsächlich elektrisch bedingt ist. Bei höheren Konzentrationen, bei welchen die Diffusion durch molekulare Kräfte bedingt ist, verhalten sich beide Membransorten gleich. *Loeb* bestätigt die Ansichten von *Girard, J. Bernstein, F. E. Bartell, H. Freundlich,*

[1]) A. Gyemant, Koll.-Zeitschr. **28**, 103 (1921).
[2]) J. Loeb, Journ. Gen. Physiol. **3**, 667 (1921).
[3]) F. G. Donnan, Journ. Chem. Soc. **115**, 1313 (1919).
[4]) J. Loeb, Journ. Gen. Physiol. **2**, 255 (1920); **4**, 213 (1921).

daß diese Fälle von abnormer Osmose in Wirklichkeit Fälle von elektrischer Endosmose sind, wobei das Treibende in der Potentialdifferenz zwischen den beiden Seiten der Membran liegt. — Diese Potentialdifferenz hat doppelten Ursprung: Infolge des *Donnan*-Gleichgewichts wandert etwas HNO_3 nach außen. Zweitens scheint es sich um Diffusionspotentiale zu handeln, die auch ohne Zwischenschaltung einer Membran eintreten würden. Diese bewirken, daß die Diffusion des negativ geladenen Wassers steigt mit der Wertigkeit des Kations und fällt mit derjenigen des Anions. Das *Donnan*-Gleichgewicht scheint hier einer der Faktoren zu sein, welche die Ausbildung der *Helmholtz*'schen elektrischen Doppelschicht bestimmt.

J. Loeb [1]) suspendierte Pulvergelatine in Wasser. Bei einer solchen H-Ionenkonzentration, daß die Teilchen z. B. als Gelatinechlorid vorhanden sind, sind sie positiv geladen; als Natriumgelatinat negativ. Bei Gelatinechlorid ist die H-Ionenkonzentration in den Teilchen größer als die im Wasser; bei Natriumgelatinat geringer. Bei Zusatz von Neutralsalzen sinkt die Ladung der Gelatinechloridteilchen, und der Unterschied der H-Ionenkonzentration von innen und außen. Die elektrische Ladung von suspendierten Proteinteilchen soll demnach allein durch das *Donnan*-Gleichgewicht bestimmt sein.

XI. Brown'sche Bewegung.

Die grundlegenden Arbeiten von *A. Einstein, M. v. Smoluchowski, J. Perrin, The Svedberg* u. a. liegen in der Vorzeit. Auch *Smoluchowski's* Berechnungen der durch die *Brown*'sche Bewegung bedingten Konzentrationsschwankungen. Zu letzteren haben *R. Lorenz* und *W. Eitel* [2]) wichtige experimentelle Beiträge geliefert, indem sie Rauch kinematographisch aufnahmen. Je verdünnter eine kolloide Lösung *(Svedberg)* oder der Rauch *(Lorenz)* wird, desto besser stimmt das Gasgesetz. Auch *A. Westgren* findet in seinen „Untersuchungen über die *Brown*'sche Bewegung" [3]), daß die *Smoluchowski*'sche Wahrscheinlichkeitsgleichung für die Konzentrationsschwankungen eines kleinen Volums eines Sols nicht mehr zutrifft, wenn der Gehalt der Flüssigkeit an dispersen Teilchen zu hoch wird. Mit *Lorenz* wird angenommen, daß eine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen eintritt. *Westgren* hält repellierende Zentralkräfte für ausgeschlossen. Er meint, daß die rasch bewegten Teilchen um sich herum Wellen im Dispersionsmittel erzeugen, welche die Bewegung der benachbarten Teilchen beeinflussen.

Im Ausbau des *Svedberg*'schen Satzes der Nichtbeeinflußbarkeit der *Brown*'schen Bewegung durch äußere Mittel hat *Smoluchowski* [4]) auch

---

[1]) J. Loeb, Journ. Gen. Physiol. 4, 351 (1922).
[2]) R. Lorenz u. W. Eitel, Zeitschr. f. physik. Chem. 87, 293, 434 (1914).
[3]) A. Westgren (Upsala 1915).
[4]) M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 112, 167 (1917).

bezüglich der Koagulationsvorgänge angenommen, „daß nach Versetzen einer kolloiden Lösung mit einem Elektrolyten zwar gewisse, die Teilchen umgebenden Anziehungsbereiche in Wirkung treten, daß aber die *Brown*sche Bewegung eines jeden Teilchens unverändert vor sich geht, solange dasselbe sich nicht im Anziehungsbereich der anderen befindet".

Immer noch findet man in einigen Lehrbüchern die leicht irreführende Bezeichnung „Eigenbewegung der kolloiden Teilchen". Sie ist ihnen doch wenigstens in der Hauptsache durch den Stoß der umgebenden Flüssigkeits- oder Gasmoleküle aufgedrängt. „Wir dürfen", sagt *W. Eitel* mit Recht, „die Analogie der kolloiden Teilchen und der Moleküle nicht zu weit treiben; denn die *Brown*'sche Bewegung ist streng genommen doch nur als eine sekundäre Erscheinung, nämlich als eine mittelbare Folge der Eigenbewegung der Moleküle des einbettenden Mediums, also der Flüssigkeit oder Gase aufzufassen."

Dieser, die *Brown*'sche Bewegung veranlassende Stoß der Moleküle soll nach einer Hypothese von *R. Fricke*[1]) dazu hinreichen, die „gegenseitige Anziehung" kolloider Teilchen ohne Molekularattraktion kinetisch zu erklären. Der von den Flüssigkeitsmolekülen auf die Kolloidteilchen ausgeübte Druck werde zum weitaus größten Teil herbeigeführt durch anprallende Moleküle, die aus Entfernungen von 0 bis 5 Molekülduchmessern stammen. (Die weiter entfernten Moleküle wirken meist nur indirekt.) Nähern sich nun die Kolloidteilchen auf Entfernungen unterhalb der „Stoß-Sphäre" von 5 Molekülduchmessern, so wird der Moment eintreten, in welchem auf den einander zugekehrten Seiten der Kolloidteilchen dauernd ein geringerer Druck herrscht, als auf den anderen Seiten; soweit eben hier die Anzahl der Moleküle nicht mehr genügt. Sie werden dann gegeneinander gedrückt. Es sind jedoch hierbei allerlei Komplikationen zu beachten. So ist es möglich, daß Moleküle zwischen den beiden Kolloidflächen hin- und zurückreflektiert werden, so daß sie einen Zickzacklauf annehmen. Dieselben Verhältnisse werden für gasdisperse Systeme (im Anschluß an *Ehrenhaft's* Versuche) auseinandergesetzt und eine sogenannte „thermokinetische Schattentheorie" entwickelt.

Die Formel von Stokes wendet *R. Lorenz* im Sinne von *A. Einstein*, der sie (1905) für die ultramikroskopischen Teilchen benutzt hatte, auf Moleküle und Ionen an. Die an sich sehr wichtigen Ergebnisse, welche *Lorenz* in einer Monographie „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit" (Leipzig 1922) zusammenfaßt, liegen größtenteils außerhalb des Bereichs dieser Berichterstattung. — *W. Gerlach*[2]) weist darauf hin, daß die experimentelle Bestimmung der Bewegung ultramikroskopischer Teilchen zu Resultaten führt, welche nach den Theorien der Fallgeschwindigkeit kleiner Kugeln (*Stokes-Cunningham*) und der *Brown*'schen Bewegung nicht zu deuten sind. Wahrscheinlich haben die in elektrischen Funken oder Bogen hergestellten festen Metallpartikel ein wesentlich kleineres spez. Gewicht als das kompakte Metall[3]). Es mag ähnlich sein

[1]) R. Fricke, Zeitsch. f. phyik. Chem. **95**, 441 (1920).
[2]) W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **20**, 298 (1919).
[3]) Vgl. auch E. Meyer u. W. Gerlach, Elster-Geitel-Festschr. 1915, 196.

wie bei den ganz reinen Hg-Teilchen von *Schidlof* und *Targowski*[1]), die mit einer Uebergangsschicht von Hg — Hg Dampf — Luft umgeben sind, wodurch die mittlere Dichte des ganzen Teilchens erniedrigt wird.

XII. Oberflächenspannung.

Von Arbeiten darüber, welche mehr ins Gebiet der Physik gehören, seien erwähnt: *A. Pockels*, Ueber Randwinkel und Ausbreitung von Flüssigkeiten auf festen Körpern, also Benetzungsphänomene[2]). *H. Stocker*, Die Oberflächenspannung schwingender Flüssigkeitsstrahlen, untersucht an reinem Wasser und wässerigen Salzlösungen[3]). *O. Lórant*, Ueber Grenzflächenspannungen an der Trennungsfläche zweier Lösungen[4]). — Aus der *Trouton*'schen Regel und der Gleichung von *Eötvös* ergibt sich eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Verdampfungswärme beim Siedepunkt nichtassoziierter Flüssigkeiten. Nach *W. Herz*[5]) kann dies dienen zur Bestimmung des Moleküldurchmessers und des Binnendrucks. — In einer Arbeit über die Oberflächenenergie des Quecksilbers stellen *W. D. Harkins* und *W. W. Ewing*[6]) fest, daß die Adhäsionsarbeit zwischen einer Hg-Oberfläche einer organischen Flüssigkeit immer größer ist als die zwischen organischer Flüssigkeit und Wasser. Bei den Untersuchungen war immer zu beachten, daß die Hg-Oberfläche bei der Berührung mit Luft stets mit einer Haut von Wasserdampf oder anderen Dämpfen bedeckt ist. Darauf geht auch *J. Popesco*[7]) ein: Nach *Stoeckle* vermindert sich die Oberflächenspannung eines Hg-Tropfens, wenn man ihn aus dem Vakuum in Kontakt mit einem Gas bringt. Das ist richtig nach Versuchen mit gewöhnlicher Luft, mit Ammoniak und schwefliger Säure. Jedoch ist hier eine interessante Umkehrerscheinung zu beachten. Denn diesem Abfall geht ein Anstieg der Oberflächenspannung vorher. Bringt man den Hg-Tropfen, der einen Tag lang in Kontakt mit dem Gas gestanden hatte, wieder ins Vakuum zurück, so wird die ursprüngliche Oberflächenspannung wieder erreicht. Daraus wird geschlossen, daß die Vorgänge an der Oberfläche kaum chemischer Natur gewesen sein können. Vielleicht handelt es sich um Adsorption. — *W. D. Bancroft*[8]) bestreitet, daß die Aenderung der Oberflächenspannung des Hg mit der Zeit allein durch Gasadsorption bedingt sei.

Eine ganz ungeahnte Bedeutung hat die Ausnutzung der Oberflächenspannung an den Grenzflächen verschiedener Flüssigkeiten oder von Flüssigkeiten und Gasen bei der Aufbereitung fein verteilter Erze erlangt.

---

[1]) Schidlof u. Targowski, Arch. sc. phys. nat. **43** (1916).
[2]) A. Pockels, Physik. Zeitschr. **15**, 39 (1914).
[3]) H. Stocker, Diss. (Freiburg 1914); Zeitschr. f. physik. Chem. **94**, 149 (1920).
[4]) O. Lórant, Pflüger's Arch. **157**, 211 (1914).
[5]) W. Herz, Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 25 (1921).
[6]) W. D. Harkins u. W. W. Ewing, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2539 (1920).
[7]) J. Popesco, Journ. Franklin Inst. **192**, 544 (1921).
[8]) W. D. Bancroft, Journ. Phys. Chem. **20**, 1 (1916).

Wegen dieses technischen Problems sei verwiesen auf „Die Schwimmaufbreitung der Erze" (Flotation) von *P. Vageler*[1]). — Ihre Bedeutung für die Biologie hat *L. Rhumbler* in seiner „Methodik der Nachahmung von Lebensvorgängen durch physikalische Konstellation"[2]) zusammengefaßt.

Methodik. Die Stalagmometrie von *J. Traube* hat weitere Anwendung gefunden. Während das Stalagmometer die Oberflächenspannung frischer Oberflächen von kolloiden Lösungen mißt, ist das Viskostagonometer für ältere Oberflächen bestimmt. Das Kapillarimeter versagt bei kolloiden Lösungen. Bei Nichtkolloiden ergeben alle drei Apparate annähernd übereinstimmende Werte[3]). *R. Brinkman* und *E. van Dam*[4]) haben die für kleine Mengen geeigneten Bestimmungen durchgearbeitet: Die stalagmometrische Methode liefert unter genauer Einhaltung der *Traube*'schen Vorschrift zwar ein einfaches und ziemlich genaues Verfahren, aber sie erfordert eine Flüssigkeitsmenge, die im Verhältnis zum Tropfenvolumen ziemlich groß sein soll, weil sonst der Versuchsfehler, welcher beim Messen eines Tropfens immer gemacht wird, zu beträchtlich wird. Bei Flüssigkeitsmengen unter 5 ccm ist die Methode also unbrauchbar. Auch ist die Tropfenmethode bei etwas viskosen Lösungen sehr zeitraubend. Die *Röntgen*'sche Steighöhenmethode, welche für reines Wasser, Alkohol usw. ausgezeichnet ist, ist nur schwierig für kolloide und fetthaltige Lösungen anwendbar. Es ist fast unmöglich, die feine Kapillare genügend rein zu erhalten. *Brinkman* bevorzugt eine Modifikation desjenigen von *Searle* und von *Lecomte du Nouy*[5]) mit Adhäsionsplatten oder Ringen. D. h. es wird die Kraft bestimmt, welche gerade imstande ist, das Oberflächenhäutchen zu zerreiben, das aus einem aus der Flüssigkeit gezogenen Objektträger oder Ring adhäriert. Geeicht wird der Ring mit reinem Wasser. Man kommt mit 0,5 ccm Flüssigkeit aus. — Die Methoden der Bestimmung der Oberflächenspannung aus dem Gewicht des fallenden Tropfens haben *W. D. Harkins* und *F. E. Brown*[6]), *J. L. R. Morgan*[7]) und *F. Eschbaum*[8]) weiter ausgearbeitet. *Harkins* betont die Notwendigkeit, bei Wasser den Tropfen mindestens 5 Minuten hängen zu lassen, bis sich die statische Oberflächenspannung ausgebildet hat. Bei verdünnten wässerigen Lösungen von langkettigen organischen Molekülen muß man mindestens 30 Minuten warten. *Rayleigh's* Befund, daß offene, dünnwandige Röhrchen weniger genaue Resultate geben als dickwandige Röhren oder durchlochte Scheiben, wird bestätigt.

Bestimmung der Oberflächenspannung bei der Analyse, namentlich gefärbter Flüssigkeiten: Setzt man zu der kapillarinaktiven Lösung des Salzes einer kapillaraktiven schwachen Base (z. B. Chininchlorhydrat)

---

[1]) P. Vageler (Dresden 1921, Steinkopff).
[2]) L. Rhumbler (Berlin 1921, Urban u. Schwarzenberg).
[3]) J. Traube u. R. Somogyi, Int. Zeitschr. f. phys.-chem. Biol. 1, 485 (1914).
[4]) R. Brinkman u. E. van Dam, Münch. med. Wochenschr. 68, 1550 (1921).
[5]) Searle u. Lecomte du Nouy, Journ. Gen. Physiol. 1, 521 (1919).
[6]) W. D. Harkins u. F. E. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 499 (1919).
[7]) J. L. R. Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1461 (1915).
[8]) F. Eschbaum, Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 28, 397 (1919).

eine stärkere kapillarinaktive Base, so wird die schwäckere Base als solche in Freiheit gesetzt und es tritt eine Oberflächenspannungsverminderung ein, die man mit dem Stalagmometer oder Viskostagonometer messen kann. *J. Traube* und *R. Somogyi*[1]) begründeten hierauf eine Alkalitäts- und eine analoge Aziditätsbestimmung, die u. a. besonders von *W. Windisch* und *W. Dietrich*[2]) weiter ausgearbeitet worden ist. Diese stellten fest, daß das einfache Freiwerden der Fettsäure (z. B. Undezylsäure) aus ihrem Salz nicht der alleinige Grund für das Oberflächenaktivwerden ist. Der Dispersitätsgrad der freien Fettsäure ist daneben ein wichtiger Faktor.

Oberflächenspannungserniedrigung und Koagulation. Wie manche andere Forscher, vermutet auch *L. Berczeller*[3]) einen ursächlichen Zusammenhang zwischen beiden. Dem ist der Befund von *F. Powis*[4]) entgegen zu halten, daß selbst bei Oelemulsionen kein Zusammenfließen der Tröpfchen stattfindet, sondern nur Aneinanderlagerungen (Sekundärteilchenbildung). Schon früher hatte *R. Zsigmondy* behauptet, daß die Oberflächenspannung an der Grenzfläche der Phasen nicht die große Rolle spiele, die ihr gewöhnlich zugeschrieben wird.

Die Haftdruck-Lehre hat *J. Traube* in zahlreichen Abhandlungen auf Biologie und Medizin weiter anzuwenden versucht. Ebenso häufig sind die Einwände anderer Forscher, namentlich wegen der Narkotika. „Ein lebender Organismus", sagt *W. Heubner*[5]), „ist ganz gewiß kein Reagensglas, aber noch viel weniger ein Stalagmometer." Bei freischwimmenden Einzelzellen tritt zwar oft bei der Einwirkung von Giftlösungen die quantitative Bedeutung der Oberflächenaktivität hervor. Das Gift kann sich hier an der Oberfläche jeder Zelle ansammeln. Bei komplizierteren Geweben ist das nicht der Fall. Man muß deshalb auch mit der Uebertragung von Desinfektionsversuchen auf höhere Organismen vorsichtig sein. — Vergeblich sucht man z. B. in *Zsigmondy's* Lehrbuch (2. Aufl.) nach Haftdruck und *Traube's* Namen. — Uebrigens hat *Traube* schließlich selber[6]) in einer Reihe von Fällen die Gibbs-Positivität an Stelle der Oberflächenaktivität einführen müssen.

XIII. Peptisation und Lösung.

Die Begriffsfrage behandelt *R. Zsigmondy*, zum Teil in Form eines lesenswerten Dialogs: Man hat allmählich herbeigeführt, daß man mit dem Wort „Lösung" ganz Verschiedenartiges bezeichnete, so daß rein sprachliche Mißverständnisse entstanden. Der Begriff Lösung der Experimentalchemie ist ein Klassenbegriff, der durch seinen Umfang schon lange

[1]) J. Traube u. R. Somogyi, Int. Zeitschr. f. phys.-chem. Biol. 1 (1914).
[2]) W. Windisch u. W. Dietrich, Koll.-Zeitschr. 26, 193 (1920).
[3]) L. Berczeller, Biochem. Zeitschr. 84, 175 (1917).
[4]) F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 91, 186 (1914).
[5]) W. Heubner, Biochem. Zeitschr. 101, 54 (1919).
[6]) Koll.-Zeitschr. 29, 236 (1921).

gegeben ist. Er enthält die Einteilungsglieder: kolloide und kristalloide Lösungen, die ihrerseits wieder in mehrere Unterabteilungen zerfallen. Der Dispersitätsgrad ist dafür maßgebend, zu welchem Glied man eine bestimmte Lösung zuordnet. Man darf sich nicht abhalten lassen, eine Substanz, welche die Eigenschaft hat, sich selbständig in Wasser zu einer klaren Lösung zu verteilen, als löslich in Wasser zu bezeichnen, auch wenn die Lösung eine kolloide ist. Suspensionen gehören dagegen nicht zu den Lösungen[1]). — *V. Kohlschütter* hat sich in seinen „Erscheinungsformen" besonders eingehend mit Verdampfungsproblemen beschäftigt. *Wo. Ostwald*[2]) hat „das Gefühl eines Salto mortale", wenn er da wieder liest, daß die Auflösung eines festen Körpers als eine Verdampfung aufzufassen sei. Denn diese Auflösung könne auch zu kolloiden Teilen führen. — Ist aber dieser *Ostwald*'sche Einwand ganz berechtigt? Auch hier kommt es darauf an, was man unter „Lösen" versteht. Es wäre möglich, daß immer auch dann, wenn man aus einem wirklich zusammenhängenden festen Stoff (denn das Wiederaufschwemmen z. B. von eingetrockneten Solen kann hier außer Acht bleiben) eine kolloide Lösung erhält, doch intermediär ein Lösen im Sinne der klassischen Chemie stattgefunden hätte. Erst dann wäre Kondensation zu (kolloiden) Molekülkomplexen eingetreten. Peptisation könnte zum Teil bedingt sein ebenfalls durch eine intermediäre Lösung: Dadurch, daß schwammige oder ähnliche Sekundärteilchen in dichte Primärteilchen übergehen, wodurch der Zusammenhang gelockert wird. (Wie dies einmal vom Bromsilber angenommen worden ist[3]). Also gewissermaßen eine Entglasung zu kolloiden Teilchen, wobei natürlich auch wieder das Wort Entglasung kritisiert werden könnte[4]). Oder es sind unlösliche Teile umhüllt von löslichen: Ein Prinzip, von welchem die Ideen von *Herzfeld* und *Klinger* eine Unterabteilung bilden würde. Dabei sind sekundäre Kondensationen möglich, d. h. ein teilweiser Zusammentritt der von ihren (Schutz- und zugleich Verkittungs-)Hüllen befreiten Kernteilchen. So wie die Fetttröpfchen der Milch nach Zerstörung der Membran zusammentreten können. Aber das ist ein zu grobes Beispiel. Treffender ist noch der Hinweis auf einen wichtigen Versuch von *G. Tammann*, der aus einer Silber-Gold-Legierung, in welcher das Gold durch langes Tempern in wahrscheinlich atomistischer Verteilung war, das Silber herauslöste und nun doch einen Zusammentritt des Goldes zu kleinen Kriställchen beobachtete. (Wegen der ursprünglichen atomaren Verteilung war das Gold gewissermaßen im status nascendi.) Tendenz zu solchem Zusammentritt ist sogar vorhanden, wenn das Gold, Silber oder andere Metalle in äußerst dünner Schicht auf Glas durch Hitze- oder Kathodenstrahlzerstäubung hergestellt ist[5]).

Autopeptisation. Ein durch H_2S peptisiertes ZnS-Sol hatte sich in zugescholzener Ampulle unter 2 Atm. Druck 2 Monate ganz unver-

[1]) Koll.-Zeitschr. **26**, 1 (1920).
[2]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **22**, 78 (1918).
[3]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9**, 60 (1910).
[4]) Sprechsaal **46**, Nr. 46.
[5]) Faraday, besonders auch L. Hamburger, Koll.-Zeitschr. **23**, 177 (1918).

ändert gehalten. Als es einige Minuten in kochendes Wasser gestellt wurde, trat starke Trübung und teilweise Ausflockung ein. Beim Abkühlen begann Aufklärung. Nach 2 Monaten bestand kein Unterschied mehr gegenüber einer unerhitzten zweiten Ampulle. — Zeroxydgallerte, welche aus dem Sol durch eine nicht zu starke Radiumbestrahlung oder durch vorsichtigen NaCl-Zusatz entstanden ist, kann Selbstpeptisation zeigen. (Stark koagulierte dagegen nicht.) Auch durch Zusatz von frischem Sol zur Gallerte kann die Peptisation herbeigeführt werden[1]). Man wird an die Gedanken von *Hertzfeld* und *Klinger* erinnert. Etwas ähnliches mag vorliegen bei dem von *W. Friedrich* beobachteten Wiederaktivwerden für die H_2O_2-Zersetzung von Platinsol, das durch Röntgenbestrahlung inaktiviert worden war. *Friedrich*, dem jener obige Effekt nicht bekannt war, hatte anfänglich gezweifelt, ob es sich um einen Zusammentritt der Pt-Teilchen durch die Bestrahlung habe handeln können. — Sollten derartige Autopeptisationen nicht auch in lebenden Zellen oder im Serum möglich sein und damit den Rückgang von nicht zu weit vorgeschrittenen kolloidchemischen Schädigungen erklären können? Vielleicht damit zusammenhängende periodische Erscheinungen bei Fermenten, d. h. ein schwankendes aktiver- und weniger aktivsein von Präparaten aus Sojabohnen, von kolloidem Gold und Platin stellte angeblich *J. T. Groll*[2] fest. Er erklärt die Schwingungen durch periodische Dispersitätsänderungen. Von *J. A. de Jonge*[3]) war eine ähnliche Periodizität bei der Wirksamkeit der Pankreaslipase behauptet worden. *H. v. Euler* und *G. Brandting*[4]) glauben allerdings, daß die *Groll*'schen Feststellungen irrtümlich und durch geringfügige Temperaturschwankungen bedingt seien. Daß sie mit den wesentlichen Grundsätzen der Molekularphysik kaum vereinbar seien, trifft aber doch nicht zu. Man denke an *Wi. Ostwald's* periodische H_2-Entwicklung aus Chrom, an *G. Bredig's* periodische H_2O_2-Zersetzung durch Fig. usw. — Für die von *H. Woudstra*[5]) beobachtete Tatsache, daß Zusatz sehr geringer Elektrolytmengen (Millimole pro Liter) anfangs eine Viskositätsverminderung herbeiführt (bei größeren Mengen jedoch Vermehrung braucht man nach *M. v. Smoluchowski*[6]) keine Dispersitätsverminderung anzunehmen, z. B. Zerfall eines Blättchens in Klümpchen. Eher möchte man annehmen, daß es sich bei jenen Versuchen um Aggregate handelte, welche infolge des Elektrolytzusatzes eine Volumkondensation erlitten, noch bevor eine erhebliche Koagulation bewirkt wurde.

Peptisationsbeispiele. Eine geringe KOH-Menge wird nach *R. Zsigmondy*[7]) vom Zinnsäure-Gel ohne merkliche Aenderung aufgenommen. Etwas mehr führt zu einem Zerfall in Sekundärteilchen. Durch noch

1) A. Fernau u. W. Pauli, Koll.-Zeitschr. **20**, 32 (1917).
2) J. T. Groll, Koll.-Zeitschr. **21**, 138 (1917).
3) J. A. de Jonge, Arch. Neerl. de Physiol. **1**, 182 (1917).
4) H. v. Euler u. G. Brandting, Biochem. Zeitschr. **97**, 113 (1919).
5) H. Woudstra, Koll.-Zeitschr. **8**, 73 (1910).
6) M. v. Smoluchowski, Koll.-Zeitschr. **18**, 193 (1916).
7) R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **89**, 210 (1914).

mehr KOH tritt ein Zerfall in Primärteilchen ein. Der schließliche Uebergang in Stannat hat mit der Peptisation nichts zu tun. Für das Sol gilt ebensowenig die Fällungsregel wie bei dem von *J. Duclaux* studierten Fe_2O_3-Sol. — Eisenarseniat läßt sich nach *H. N. Holmes* und *R. Arnold*[1]) peptisieren mit $FeCl_3$ oder NaOH. Bei NaOH wirken Zucker und Glyzerin fördernd, NaCl und adsorbiertes Alkaliarseniat hemmend. Altern des Gels bedingt größere Mengen von Peptisationsmittel[2]). Analoges ist ja auch sonst häufig der Fall. — Bei der Zerteilung des Chromhydroxyds durch NaOH[3]) oder durch $CrCl_3$[4]) entstehen teilweise dialysable, also wohl chemische Verbindungen.

Löslichkeitserhöhung bei steigendem Dispersitätsgrad findet *Z. Glówczynski*[5]) beim AgCl bestätigt. — Die Lösungsgeschwindigkeit molekularer Schichten ist qualitativ die gleiche wie diejenige dickerer Schichten[6]).

Doppelwirkung von Lösemitteln. Stoffe, welche ein Sol in eine molekulardisperse Lösung umzuwandeln vermögen, können zuerst ev. koagulierend darauf wirken. Diese von Ag-Hydrosolen und HNO_3 bekannte antagonistische Wirkung wird von *R. Auerbach*[7]) auch am AgBr und NH_4OH illustriert. Damit vergleicht *Wo. Ostwald*[8]) die Beobachtung von *M. Böttcher, J. K. Neubert, G. Given*, daß beim Tongießverfahren der Ton durch die ziemlich hohe Alkalikonzentration erst koaguliert wird. Nach einigem Stehen läßt sich der Ton aber durch Umschütteln wieder verteilen. *Ostwald* nimmt die spätere Bildung hochdisperser Aluminate an.

Uebersättigte Lösungen werden deshalb von *L. Berczeller*[9]) als kolloid erklärt, weil übersättigte Lösungen von Menthol, Thymol und α-Naphthol sich nach ihrer Ultrafiltration meist nur noch als gesättigt erwiesen. — Jedoch ist dieser Schluß wegen des guten Diffusionsvermögens übersättigter Lösungen in Gallerten nicht berechtigt. Die Wirkung wird durch die Einleitung einer Keimwirkung durch die Ultrafiltration zu erklären sein. — *R. Nasini* und *M. Bresciani*[10]) fanden überschmolzene Essigsäure und Anethol bei der ultramikroskopischen Untersuchung optisch leer, so daß auch *F. Sekera's*[11]) Auffassung der übersättigten Lösungen und Schmelzen als kolloiddisperse Systeme unhaltbar wird.

Die Theorie von E. Herzfeld und R. Klinger nimmt an, daß Eiweißkörper nur dadurch „gelöst" erhalten werden können, daß ihre Teilchen

---

[1]) H. N. Holmes u. R. Arnold, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1014 (1918).
[2]) H. N. Holmes u. P. H. Fall, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 713 (1919).
[3]) C. F. Nagel, Journ. Phys. Chem. **19**, 331 (1915).
[4]) W. D. Bancroft, Chem. News **113**, 113 (1916).
[5]) Z. Glówczynski, Kolloidchem. Beih. **6**, 147 (1914).
[6]) G. v. Hevesy u. P. Rona, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 294 (1915).
[7]) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **28**, 124 (1921).
[8]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **25**, 224 (1919).
[9]) L. Berczeller, Biochem. Zeitschr. **84**, 156 (1917).
[10]) R. Nasini u. M. Bresciani, Gazz. chim. ital. **44** II, 1 (1914).
[11]) F. Sekera, Koll.-Zeitschr. **28**, 254 (1921).

mit Eiweißabbauprodukten umhüllt sind. Das Wasserbindungsvermögen der letzteren vermittelt das Schwebenbleiben[1]). Eine große Reihe von Anwendungen dieser Theorie auf die Biologie haben sich daran geschlossen. Von anderen Forschern ist die Theorie dagegen kaum angewandt worden. Als „mechanische Denaturierung" wird von ihnen[2]) die Erscheinung bezeichnet, daß eine eingetrocknete Eiweißschicht sich nicht mehr vollkommen in Wasser löst, wenn man sie vorher gepulvert hatte. Durch das Pulvern sollen Eiweißteilchen derart zerrissen werden, daß sie nur teilweise Oberflächen haben, welche nicht mit Eiweißabbauprodukten bedeckt sind, während dies bei der nicht pulverisierten Eiweißschicht nicht der Fall ist. Mit der nackten Oberfläche kleben die Teilchen aneinander. Dadurch entstehen gröbere Komplexe. — *W. Wiechowski*[3]) hat die Tatsache bestätigt, daß Serumeiweiß unlöslich wird, wenn man es auf einer Glasplatte eintrocknen ließ und dann abkratzt.

XIV. Schutzkolloide.

A. Gutbier hat mit seinen Mitarbeitern seine, in der Hauptsache deskriptiven, Veröffentlichungen über die Schutzkolloide pflanzlichen Ursprungs in der „Kolloid-Zeitschrift" fortgesetzt. Wenn er sich einmal zu einer kleinen zusammenfassenden Monographie entschließen würde, könnte diese namentlich der Technik nützlich sein. Auch auf die umfangreiche Patentliteratur kann hier nicht eingegangen werden. Selbst SiO_2 findet sich darin als Schutzkolloid für Metallsole[4]). Immer wieder findet man, daß ein Schutzkolloid bei dem einen Sol versagen kann, während es bei andern ausgezeichnete Dienste leistet. So haben protalbin- und lysalbinsaures Na nur geringe Schutzkolloidwirkung auf Nickelhydroxydul[5]). Gelatine und Gummiarabikum erhöhten nicht die Beständigkeit des Rutheniumsulfid-Sols[6]). Aufklärungen über die Ursache dieser Verschiedenheit fehlen noch immer. — Oft wird noch vergessen, daß das, was als Schutzkolloid einen entstehenden Körper dispers erhält, natürlich nicht dispergierend auf den fertig gebildeten Körper zu wirken braucht[7]).

Verwendung von zwei Schutzkolloiden zugleich. Zusatz von Gummiarabikum zu einer Suspension eines Silberhaloids in Gelatine kann eine Ausflockung des Silberhaloids bedingen. *Lüppo-Cramer*[8]) rechnet damit, daß sich eine Adsorptionsverbindung zwischen den beiden Schutzkolloiden bildet, welche die Gelatine ihrer an sich stärkeren Schutzwirkung be-

[1]) Biochem. Zeitschr. **71**, 391 (1915); **75**, 145 (1916).
[2]) Biochem. Zeitschr. **78**, 349 (1917).
[3]) W. Wiechowski, Biochem. Zeitschr. **81**, 278 (1917).
[4]) Schwerin-Ges., D.R.P. 285025.
[5]) C. Paal u. G. Brunjes, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **47**, 2195 (1914).
[6]) F. M. Jaeger u. J. H. de Boer, Akad. Amsterdam Proc. **33**, Nr. 1 (1920).
[7]) N. G. Chatterji u. N. R. Dhar, Koll.-Zeitschr. **28**, 235 (1921).
[8]) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. **16**, 112 (1915).

raubt. [*Beijerink* hatte eine gegenseitige Flockung von Gelatine und Gummi nachgewiesen.]

Schutzkolloide als Ausflocker. Gold-, Mastix-, Oel-Hydrosole welche mit zu reiner Aggregation ungenügenden Menge HCl versetzt wurden, können durch Spuren eines Schutzkolloids, wie Albumin, Globulin, Gelatine, geflockt werden. Selbst Gelatine 1 : 100000000 macht sich bemerkbar. Die Reaktion kann reversibel sein. Die Umkehr der elektrischen Ladung der dispersen Teilchen durch die aggregierend wirkenden Zusätze fällt nicht zusammen mit dem Gebiet der Reversibilität [1]). Unbeständige saure Goldsole schlagen bei Zugabe von äußerst geringen Mengen Gelatine- oder Eiweißlösung von Rot zu Blau um: Ein Gegenstück zu *Wo. Ostwald's* Kongorubin-Reaktion [2]). *Zsigmondy* hätte für diese Umkehr der Wirkung mit der Konzentration den Ausdruck der „negativen Goldzahl" prägen können. — *E. E. Free* fand, daß Zusatz von Leim, Gelatine oder Seife das Absetzen gewisser Mineralpulver beschleunigt [3]).

Reaktionsverzögerung durch Schutzkolloide. Indem die Schutzkolloide die Solteilchen umhüllen, verringert z. B. 0,1 Proz. Gelatine die H_2O_2-Zersetzung durch kolloides Pt auf $^1/_{10}$. Etwas schwächer wirken Gummiarabikum und Dextrin. Auf Grund dieser Feststellung macht *J. Gróh* [4]) den Vorschlag, derartiges an Stelle von *Zsigmondy's* Goldzahlen zu verwenden. — *V. Kohlschütter* [5]) weist darauf hin, daß die Zahl der Zusammenstöße zwischen den verschiedenartigen Molekülen in der Zeiteinheit verringert wird, ohne daß zugleich die Konzentration der reagierenden Stoffe herabgesetzt zu werden braucht. (Das besagt also doch: Verzögerung der eigentlichen chemischen Reaktion.) So können eventuell Produkte festgehalten werden, die man nicht isolieren kann, wenn die reaktionsfähigen Moleküle sich unbegrenzt aufeinanderstürzen können. So deutet er ein neueres technisches Verfahren der Hydrazin-Gewinnung: In rein wässeriger Lösung reagiert $2\,NH_3 + 3\,Cl_2 = N_2 + 6\,HCl$. Gibt man aber Leim zu, so entsteht zuerst nur Chloramid, das durch die Viskositätsvermehrung der Lösung Zeit gewinnt, seinerseits mit einem zweiten NH_3-Molekül Hydrazin zu bilden; nämlich

$$NH_3 + Cl_2 = NH_2Cl + HCl.$$
$$NH_2Cl + NH_3 = NH_2 \cdot NH_2 + HCl.$$

Ein vollkommen anderes Bild erhält man jedoch durch die Angabe von *J. F. Briggs* [6]): Bei Einwirkung von NaOCl-Lösung auf trockene Gelatine entsteht an der Oberfläche der Gelatine ein unlösliches Chloramin. Bei frühzeitiger Unterbrechung der Einwirkung quillt der Kern der Gelatine in Wasser noch in normaler Weise. Man hat also außen eine

[1]) G. S. Walpole, Journ. of Physiol. **47**, 14 (1914).
[2]) R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **96**, 265 (1916); J. A. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 251 (1916).
[3]) E. E. Free, Eng. a. Min. Journ. **101**, 509 (1916).
[4]) J. Gróh, Zeitschr. f. physik. Chem. **88**, 414 (1914).
[5]) V. Kohlschütter, Erscheinungsformen (Leipzig 1917), 299.
[6]) J. F. Briggs, Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 447 (1918).

Chloraminhülle. Diese läßt sich wahrscheinlich für besondere Diffusionsversuche verwenden. — Daß das gallertige Milieu, z. B. in den Organismen, einigen chemischen Umsetzungen einen anderen Verlauf geben kann, als wie er im gewöhnlichen Reagenzglasversuch zu erwarten ist, hat *R. E. Liesegang* in einer Arbeit über die puerperale Osteomalakie gezeigt [1]). — Ein eigenartiges Wiederverschwinden der $BaSO_4$-Trübung bei fortgesetztem Eindiffundieren von K_2SO_4 in eine $BaCl_2$ enthaltende Gelatinegallerte veranlaßt *W. P. Dreaper* [2]), die Vermutung auszusprechen, daß sich hier ein BaK-Doppelsalz gebildet hat, welches sonst nur durch Schmelze entsteht. — Meist wird es sich natürlich nur darum handeln, daß der Dispersitätsgrad eines sonst ausfallenden Produkts hoch erhalten wird, und daß damit eine eigentliche Reaktionsverzögerung nur vorgetäuscht wird. Daß manche Schutzkolloide den Adsorptionsrückgang hemmen [3]), ist ebenfalls durch ihre Disperserhaltung erklärlich.

Gefrierpunkt. Bei Zugabe auch von erheblichen Mengen Gummiarabikum oder Dextrin wird der Gefrierpunkt von KCl, KNO_3 oder K_2HPO_4 nicht herabgedrückt [4]). Das schließt natürlich nicht aus, daß der Zusatz von Emulsoiden die Unterkühlbarkeit des Wassers erhöht. Suspensoide wirken darauf dagegen kaum [5]).

Einfluß auf gelöste Gase. Die Löslichkeit von Stickoxydul in Wasser wird durch Zugabe von Tierkohle erhöht. [Oder ist es Adsorption?) Kolloide SiO_2 ist fast unwirksam [6]). Aus Gelatinelösung entweicht übersättigt gelöste Kohlensäure viel langsamer als aus Wasser. Wird die Gelatine durch längeres Kochen ihrer Lösung hydrolysiert, so nähert sie sich in ihrer Beeinflussung immer mehr den Eigenschaften des Wassers. Selbst rasches und langsames Abkühlen der Gelatinelösung bewirkt Unterschiede [Hydrolysierte Gelatine verliert dagegen nach *R. Zsigmondy* nicht die Schutzkolloidwirkung für Goldsol, nach *L. Cramer* für AgBr und nach *Liesegang* für $Ag_2Cr_2O_7$. Spielt vielleicht beim CO_2 die höhere Viskosität der nicht abgebauten Gelatine eine Rolle?] Stärke verhält sich wie Gelatine.

Schutzkolloide bei der Elektrolyse. Nach *N. Isgarischew* bildet sich bei Zusatz von 0,025 Proz. Gelatine oder 2 Proz. Gummiarabikum oder 30 Proz. Zucker zu einer molaren $ZnSO_4$-Lösung, sowie bei Zusatz von 0,3 Proz. Gelatine zu einer $CuSO_4$-Lösung bildet sich ein Polarisationsmaximum, und daneben ein Maximum des Ruhepotentials aus. Bei weiterer Erhöhung dieser Konzentrationen erniedrigen sich diese Werte wieder. Die Polarisation wird nicht durch die Viskositätserhöhung bedingt. Es wird die Bildung von Adsorptionsverbindung der Kationen mit den

---

[1]) R. E. Liesegang, Zentralbl. f. Gynäkol. **39**, 241 (1915).
[2]) W. P. Dreaper, Koll.-Zeitschr. **14**, 166 (1914).
[3]) H. Freundlich u. E. Hase, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 417 (1915).
[4]) E. Paternò u. M. Cingolani, Koll.-Zeitschr. **14**, 74 (1914).
[5]) J. H. Walton u. A. Brann, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 317 (1916); A. Brann, **40**, 1168 (1918).
[6]) A. Findlay u. O. R. Howell, Journ. Chem. Soc. London **105**, 291 (1914).

Kolloiden und eine chemische Verbindung des $ZnSO_4$ mit dem Zucker zur Erklärung angenommen. Die verhältnismäßig langsame Bildung der freien Ionen aus den metallkolloiden Komplexen erklärt die veränderte kristalline Struktur der Metallabscheidungen an der Kathode [1]). Solche Beeinflussungen der Metallstruktur haben immer mehr Eingang in die Technik der Galvanoplastik gefunden: Ein geringer Zusatz von Gelatine in elektrolytischen Metallbädern veranlaßt oft einen glänzenden, ein größerer Zusatz einen spröden Metallniederschlag. Nach *E. Müller* (1906) wird das Metall zuerst in kolloider Form ausgeschieden. Es bildet mit dem ebenfalls kolloiden Fremdstoff ein komplexes Kolloid. Dieses wird unter der Wirkung des Potentialgefälles elektroendosmotisch auf die Kathode gepreßt. Deshalb ist Gelatine nur in saurem (z. B. Cu-)Bad wirksam. Nach *Kohlschütter's* Erklärung tritt dagegen an den Grenzflächen eine Haut von adsorbierten Lösungsbestandteilen auf. Diese bewirkt eine bestimmte Kernverteilung und prägt dadurch dem abgeschiedenen Metall eine besondere Form auf. Nach *A. Sieverts* und *W. Wippelmann* [2]) und *G. Grube* und *V. Reuß* [3]) kann es dabei zu einem Aufbau aus periodisch abwechselnden Schichten von Gelatine und Kupfer kommen, deren Genese noch nicht ganz klar gestellt ist. — Bei geringem Salzzusatz ist die elektrische Leitfähigkeit einer Gelatine-Salz-Lösung größer als diejenige einer wässerigen Salzlösung von gleichem Salzgehalt. Mit wachsender Salzkonzentration kehrt sich das Verhältnis um. Mit der, auch schon unter 100° erfolgenden, teilweisen Umwandlung in Gelatose (= β-Gelatine) nimmt die Leitfähigkeit zu [4]). Eine Entscheidung, ob eine Verminderung der Leitfähigkeit einer Salzlösung durch Gelatinezusatz bedingt sei durch Aenderung des Dissoziationsgrades, der Beweglichkeit der Ionen oder durch teilweise Adsorption der letzteren an die Gelatine, steht noch aus.

XV. Keimwirkungen.

Daß dieselben auch in Gallerten zustande kommen, zeigt *R. E. Liesegang* [5]). Dessen Systematik der Konkretionen [6]) läßt ihre Bedeutung auf geologischem Gebiet erkennen. Ueber die namentlich von *Lüppo-Cramer* [7]) ausgeführten Arbeiten betreffend die Keimwirkungen in den gallertigen photographischen Schichten wird der Photographie-Band der Technischen Forschungsberichte Nachricht geben. Nach *F. Sekera* [8]) ist bei Untersuchungen über die minimale Größe eines wirksamen Keims zu beachten,

[1]) N. Isgarischew, Kolloidchem. Beih. **14**, 25 (1921).
[2]) A. Sieverts u. W. Wippelmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **91**, 1 (1915)
[3]) G. Grube u. V. Reuß, Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 45, 53 (1921).
[4]) F. Rettig, Koll.-Zeitschr. **27**, 165 (1920).
[5]) R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. **16**, 76 (1915).
[6]) R. E. Liesegang, Zentralbl. f. Min. 1915, 257.
[7]) Lüppo-Cramer, z. B. Koll.-Zeitschr. **28**, 25 (1921).
[8]) F. Sekera, Koll.-Zeitschr. **28**, 254 (1921).

daß die Löslichkeit von Kristallbruchstücken größer ist als diejenige von unbeschädigten.

Zsigmondy's Keimmethode findet *A. Westgren* [1]) insofern zuverlässig, indem sich keine neuen Keime bilden. Alles neugebildete Gold wird zur Vergrößerung der vorhandenen Keime verbraucht. Voraussetzung ist allerdings, daß die Anzahl der letzteren nicht zu gering ist. Nach *G. Börjeson* [2]) läßt sich für naszierendes Gold nicht allein kolloides Gold und Silber (*Zsigmondy, Lottermoser*) als Keim benutzen, sondern auch Cd, Zn, Cu, Sn, Bi. Kolloides Gold hat diesem gegenüber sogar eine auffallend geringe Keimwirkung. Anscheinend wirken die anderen durch ihre größere Lösungstension anfangs elektrolytisch. In schwächerem Maß haben auch As_2S_3 und Sb_2S_3 Keimwirkung. Hier wird wohl eine Adsorption von $HAuCl_4$ den Prozeß einleiten. Diese Deutung durch „Adsorptionskeime" hatte schon *K. Hiege* [3]) ausgesprochen, um den Einfluß der kolloiden SiO_2 auf die Dispersität von naszierenden Goldhydrosolen zu erklären, und *R. Zsigmondy* [4]) schloß sich dieser Ansicht an. Dann könnte diese Art von Keimwirkung eine ziemlich allgemeine sein. *Börjeson* fand allerdings keine derartige Keimwirkung für Gold bei Fe_2O_3, SiO_2, Zinnsäure, Gummiarabikum, Gelatine. [Daß letztere auch auf naszierendes Ag nicht als Adsorptionskeim wirkt, geht aus der Möglichkeit der „physikalischen Entwicklung" in der Photographie hervor. Auch unbelichtete Silberhaloide tun es nicht.] Die von *A. Westgren* [5]) festgestellte Proportionalität zwischen festgesetztem Volumen, Keimflüssigkeit und gebildeten Au-Partikeln fand Börjeson auch bei Cd und einigen anderen Metallen. — Die Feststellung von *E. B. Spear* und *K. D. Kahn* [6]), daß die Ausflockung von Au- und Pt-Solen auf Metalloberflächen durch eine oberflächliche Lösung der letzteren erfolgt, und daß die Schnelligkeit steigt, je positiver das Metall ist, steht mit den obigen Beobachtungen in engem Zusammenhang.

Die stark angewachsene Literatur über die Verwendung der Goldzahl zur Charakterisierung pathologischer Verhältnisse im Liquor cerebrospinalis (*C. Lange* 1912) hat *Eskuchen* [7]) zusammengestellt. Die Goldzahl steigt von den Albuminen über die Paraglobuline zu den Euglobulinen. Sie ist keine charakteristische Größe für die Antikörper [8]). Zur Bestimmung der Brauchbarkeit der Gelatinesorten für photographische und andere Zwecke ist die Goldzahl nicht geeignet [9]). Die schon von *Zsigmondy* gemachte Beobachtung, daß mit dem Altern der Gelatinelösungen (Gelatosebildung) die Goldzahl zunimmt, wird bestätigt. Beziehungen

[1]) A. Westgren, Dissert. (Upsala 1915).
[2]) G. Börjeson, Koll.-Zeitschr. **27**, 18 (1920).
[3]) K. Hiege, Zeitschr. f. anorg. Chem. **91**, 145 (1915).
[4]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl. 1918, 212.
[5]) A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 151 (1915).
[6]) E. B. Spear u. K. D. Kahn, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 181 (1918).
[7]) Eskuchen, Deutsch. Zeitschr. f. Nervenheilk. **63**, 1 (1919).
[8]) J. Reitstötter, Koll.-Zeitschr. **28**, 20 (1921).
[9]) F. A. Elliot u. S. E. Sheppard, Journ. Ind. Engin. Chem. **13**, 699 (1921).

zwischen Goldzahl und Viskosität einer Reihe von Schutzkolloiden suchen trotzdem *A. Gutbier, J. Huber* und *E. Kuhn* [1]), ferner *L. Lichtwitz* und *A. Renner* [2]).

Versagen der Keimwirkung von CdJ_2, $CdSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ auf die übersättigten Lösungen ihrer Salze stellten *E. Cohen* und *A. L. Th. Moesfeld* fest, wenn gewisse Verunreinigungen, z. B. die Hydroxyde des Cd oder Pb von der Keimsubstanz adsorbiert waren. Die Wirkung entspricht der von *R. Marc* beobachteten Kristallisationsverzögerung durch adsorbierte kolloide Farbstoffe, geht jedoch noch über diese heraus, indem eine gesättigte Lösung bei Anwesenheit der Verunreinigungen sogar noch mehr Salz aus dem Bodenkörper aufzulösen vermag [3]). Die Möglichkeit des Versagens von Keimwirkungen hat eine Rolle gespielt in den Disputen von *E. Hatschek* [4]) u. a. über die *Wi. Ostwald*'sche Uebersättigungstheorie der rhythmischen Fällungen. *Cohen's* Beobachtung könnte hier vielleicht Klärung bringen. Wann durch Uebergang in eine allotrope Modifikation Keimversagung erfolgt, ist noch nicht studiert.

XVI. Antagonistische Wirkungen.

Die sehr zahlreichen Arbeiten über antagonistische Wirkung verschiedener Ionen auf die Quellung von Gallerten, auf Emulsionen usw. bewegen sich meist auf biologischem Gebiet, das hier verschlossen ist.

Daß antagonistische Wirkungen in kolloidchemischer Hinsicht zwischen Ionen gleicher Ladung bestehen, wird von *S. M. Neuschloß* [5]) durch Untersuchungen über den Einfluß auf die Oberflächenspannung von Lezithin- und Fermentlösungen, sowie auch auf die Fermenthemmung bestätigt. *Neuschloß* rechnet mit einer „gegenseitigen Verdrängung der Kationen aus ihren Adsorptionsverbindungen an der Oberfläche der dispersen Teilchen, ohne daß das verdrängte Ion an den Platz des verdrängten treten müsse". Einige andere Angaben beurteilt aber *Neuschloß* etwas kritisch. So dürfe man bei den von *E. Lenk* [6]) untersuchten Einflüssen von Elektrolytgemischen auf die Quellung von Gelatinegallerten nicht von einem Ionenantagonismus sprechen, da die Quellungskurve in den kombinierten Salzlösungen meist zwischen den Kurven der einzelnen Salze läuft. — Aus einer gesättigten Lösung von Leuzin wird nach *K. Spiro* [7]) durch Tierkohle bei Gegenwart von $CaCl_2$ weniger adsorbiert, bei Gegenwart von KCl mehr als aus elektrolytfreier Lösung.

---

[1]) A. Gutbier, J. Huber u. E. Kuhn, Koll.-Zeitschr. **18**, 59 (1915).
[2]) L. Lichtwitz u. A. Renner, Zeitschr. f. physiol. Chem. **92**, 113 (1914).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **94**, 482 (1920).
[4]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **14**, 115 (1914).
[5]) S. M. Neuschloß, Pflüger's Arch. **181**, 1920; Koll.-Zeitschr. **27**, 292 (1920).
[6]) E. Lenk, Biochem. Zeitschr. **72** (1916).
[7]) K. Spiro, Schweiz. med. Wochenschr. **1921**, Nr. 20.

Antagonismus bei niedriger und höherer Konzentration wurde schon bei der flockenden Wirkung von Schutzkolloiden erwähnt. SiO_2-Sole, die durch einen größeren Säureüberschuß fast ungerinnbar gemacht worden sind, gelatinieren wieder in kurzer Zeit, wenn man noch mehr Säure zusetzt: Eine Wirkung der undissoziierten Säuremoleküle [1]). Ein schwach mit Radium bestrahltes oder mit wenig NaCl-Lösung versetztes Zeroxydsol wird weniger viskos. Bei stärkerer Bestrahlung oder höherem NaCl-Zusatz nimmt die Viskosität zu bis zur Gallertbildung [2]). Nach *T. R. Briggs* [3]) ist der Zusatz eines eine Spur flockenden Mittels nötig, wenn ein als Emulgator benutztes Pulver mit dem Dispersionsmittel eine haltbare Emulsion bilden würde. Ein zu stark flockendes Mittel verhindert dagegen die Emulsionsbildung. Sollten nicht hier ebenfalls Konzentrationsunterschiede des gleichen Mittels Gleiches bedingen können? — Nach *J. Traube* und *F. Köhler* [4]) beschleunigen Säuren in sehr verdünnter Konzentration die Gallertbildung der Gelatinelösungen. Bei höherer erfolgt eine Hemmung. Die Reihe K, Na, Ca kehrt sich bezüglich der Gallertbildung um, je nachdem man mit verdünnter oder konzentrierter Gelatinelösung arbeitet. Die Alkaloidsalze beschleunigen das Gelatinieren verdünnter Gelatine. Bei höherer Konzentration kehrt sich die Wirkung um. — *J. Loeb* und *R. F. Loeb* stellen fest, daß Na_2SO_4 bei Konzentrationen unter $^1/_{32}$ n die Löslichkeit von isoelektrischer Gelatine erhöhen. Erst bei höheren Konzentrationen tritt die bekannte Verminderung ein [5]). Aether bewirkt in geringer Konzentration eine Verminderung der Viskosität lebender Pflanzenzellen, in höherer dagegen Plasmastarre [6]). Auch hier könnte noch viel Biologisches angereiht werden (Wirkungen der Narkotika, der Gifte usw.). Der elektrische Widerstand von Silberspiegeln nimmt beim Altern erst ab, dann vergrößert er sich durch Zerreißungen der vorher zusammenhängenden Schicht [7]). Das ist vielleicht eine Illustration aus dem Mechanischen zu einigen der kolloidchemischen Phänomene. In anderen Fällen handelt es sich um Entladung bzw. Umladung durch einen Ueberschuß. So z. B. wenn *R. Ellis* findet, daß ölhaltige Kondenswässer nur durch einen ganz bestimmten niederen $Fe(OH)_3$-Zusatz entölt werden können, während sie bei höherem wieder stabil werden.

---

[1]) H. N. Holmes, Journ. Phys. Chem. **22**, 510 (1918).
[2]) A. Fernau u. W. Pauli, Koll.-Zeitschr. **20**, 20 (1917).
[3]) T. R. Briggs, Journ. Ind. Engin. Chem. **13**, 1008 (1921).
[4]) J. Traube u. F. Köhler, Intern. Zeitschr. f. phys.-chem. Biol. **2**, 42 (1915).
[5]) J. Loeb u. R. F. Loeb, Journ. Gen. Physiol. **4**, 187 (1921).
[6]) A. Heilbronner, Jahrb. f. wiss. Bot. **54** (1914).
[7]) V. Kohlschütter, Erscheinungsformen, S. 291.

XVII. Emulsionen.

Theorie. Da *M. v. Smoluchowski* [1]) behauptet hatte, daß man auch zur Erklärung der Stabilität von Emulsionen keine elektrostatischen, einfach nach dem *Coulomb*'schen Gesetz zu berechnenden Abstoßungen der Teilchenladungen annehmen dürfe, legt *E. Hatschek* [2]) in seiner neuen Theorie besonderen Wert auf die Anwesenheit von Zwischenschichten, welche eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung schaffen. Bei Emulsionen mit einem sehr hohen Gehalt an Dispersoid seien dieselben, „wenn möglicherweise auch nicht allein genügend, so doch sicherlich notwendig". Bei sehr geringem Gehalt an Dispersoid (z. B. 1 Oel auf 1000 Wasser) ist jedoch auch bei hoher Grenzflächenspannung (40 dyn/cm) Haltbarkeit möglich. *S. U. Pickering* (1910) hatte sich auf Grund seiner Pulverumhüllungsversuche gegen die Theorie von *Quincke-Donnan* von der Notwendigkeit einer geringen Grenzflächenspannung gewendet. *Hatschek* erklärt hierzu: „Wenn eine Grenzflächenspannungserniedrigung (bei sehr dispersoidreichen Emulsionen) nicht direkt wirksam ist, so ist sie es hier wenigstens indirekt. Die Adsorptionshäutchen haben etwas von derartigen Eigenschaften. Außerdem würden sich die von *Pickering* verwendeten Pulver nicht in der Grenzzone (genauer: auf der Wasserseite derselben) anhäufen, wenn dies nicht zu einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung führen würde". Während gewöhnlich die „ungeschützten" Emulsionen als instabil erklärt werden, spricht *F. G. Donnan* [3]) von einem hohen Grad von Stabilität, den verdünnte Emulsionen annehmen können, wenn man sie durch langes Schütteln von reinen, flüssigen Kohlenwasserstoffen mit reinem Wasser in Quarzgefäßen herstellt. Die elektrische Doppelschicht hindert sie am Zusammenfließen. Sehr bemerkenswert ist *Donnan's* Angabe, daß diese Art von Emulsionen den Suspensionskolloiden viel näher stehen als die andern: „Daß die Grenzflächenpotentialdifferenz und die ihr entsprechende Stabilität der Emulsion durch positive und negative Ionen sowie durch entgegengesetzt geladene Kolloide in gleicher Weise beeinflußt wird wie bei entsprechend geladenen Suspensoiden." *W. C. Mac Lewis* [4]) glaubt im Gegensatz zu *Donnan* auch bei den „reinen" Emulsionen an ein Geschütztsein durch einen dritten Stoff, wenn es auch nur die Ionen des Wassers seien.

Pickering-Emulsionen. *F. B. Hofmann* [5]) gelang es, nach dem *Pickering*-Prinzip, d. h. durch Zwischenschaltung von Pulvern (die nicht kristalline sein dürfen, die keine Neigung zur Vereinigung haben dürfen, die durch Wasser gut, durch Oel aber nur schwer benetzbar sein dürfen) haltbare Emulsionen von Petroleum, Xylol oder Chloroform in Wasser

[1]) M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 133 (1917).
[2]) E. Hatschek, Brit. Assoc. Rep. [B.] 1918, 16.
[3]) F. G. Donnan, Koll.-Zeitschr. **28**, 202 (1921).
[4]) W. C. Mac Lewis, Trans. Faraday Soc. **16**, 32 (1921).
[5]) F. B. Hofmann, Pflüger's Arch. **167**, 267 (1917).

herzustellen. Stets war die Ausbildung eines Pulvermantels zu beobachten. — Emulgiert man Wasser mittels Lampenruß in Petroleum, so steigt der Dispersitätsgrad des Wassers mit dem Rußgehalt [1]). — Nach *T. R. Briggs* [2]) besteht kein wesentlicher Unterschied in der Wirkung der unlöslichen Pulver in den *Pickering*-Emulsionen und den sogenannten löslichen Emulgatoren wie Natriumoleat oder Gummiarabikum. Beide müssen als eine dritte Phase des Systems betrachtet werden. Mit Ausnahme jener Emulsionen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten, bei welchen Ionenadsorption eine Trennung der Teilchen durch elektrische Ladungen erhält (*Ellis, Powis*), wird man nach *Briggs* bei allen Emulsionen eine Absonderung des Dispersoids vom Dispersionsmittel durch irgendein Häutchen annehmen müssen. — Bildet das Pulver mit einer der Flüssigkeiten eine haltbare Suspension, so ist der Ersatz eines leicht flockenden Mittels nötig, damit eine haltbare Emulsion entstehe. Ein zu starkes ausflockendes Mittel verhindert dagegen die Emulsionsbildung. Es werden Emulsionen beschrieben, in welchen Eisenhydroxyd und Arsentrisulfid die Trennungsmittel sind. — Bekanntlich ermöglicht Natriumoleat die Emulgierung von Oel in Wasser, Kalziumoleat umgekehrt diejenige von Wasser in Oel. In richtiger Mischung heben die beiden ihre Wirkung auf und eine Emulsionsbildung wird unmöglich (*Clowes*). Wie Natriumoleat verhält sich fein verteilte SiO_2, wie Kalziumoleat dagegen Lampenschwarz. Auch diese sind Antagonisten, die in richtiger Mischung eine Emulgierung verhindern. Ein Teil Quecksilberjodid kann die emulgierende Wirkung von 20 Teilen Kieselsäure aufheben.

M. H. Fischer's Theorie betont auch betreffs der Emulsionen die Bedeutung der hydrolysierbaren Kolloide: Baumwollsamenöl vermag mit reinem Wasser höchstens eine einprozentige Emulsion zu liefern. Will man zu solchen mit höherem Gehalt gelangen, so muß das Wasser in Form eines Hydrates eines hydratisierbaren Kolloids verwendet werden. Die Stabilisierung durch solche Kolloide wird in vielen Fällen aufgehoben, wenn man mehr Wasser zufügt als das Kolloid aufzunehmen vermag. Deshalb wirken auch solche Zusätze emulsionszerstörend, welche die Wasseraufnahmefähigkeit des Kolloids herabsetzen [3]). Das in reinem Wasser praktisch unlösliche Kasein wirkt nach *Fischer* [4]) nicht stabilisierend auf Oelemulsionen. Sodazusatz macht es wasserlöslich und zum Stabilisator. Es ist allerdings zu bedenken, daß dadurch zugleich Seifenbildung eintritt, so daß sich die Deutung der Wirkung verschieben könnte, wenn *Fischer* nicht nachgewiesen hätte, daß auch saure Kaseinlösung stabilisierend wirkt. — Die starke Erhöhung der Haltbarkeit von Fett- und von Fettsäure-Seifenemulsionen durch geeignetes Kasein wird in einer gleichzeitigen Arbeit von *K. Spiro* [5]) bestätigt. —

[1]) W. C. Moore, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 940 (1919).
[2]) T. R. Briggs, Journ. Ind. Engin. Chem. **13**, 1008 (1921).
[3]) M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Koll.-Zeitschr. **18**, 129 (1916).
[4]) M. H. Fischer, Science **43**, 468 (1916).
[5]) K. Spiro, Festschr. f. O. Madelung, **1916**, 64.

M. H. Fischer und *M. O. Hooker*[1]) erhielten bei der Behandlung konzentrierter Seifenlösungen mit Säuren Wabenstrukturen, welche an die Wabenstruktur des Protoplasmas und an diejenige alveolärer Organe bei Säugetieren erinnern. Mischungen von fibrillärer und granulärer Struktur bilden sich beim Quellen der Mischungen von Gummiarabikum und getrocknetem Eiweiß. Eigenartige Sprungsysteme treten auf beim Eintrocknen von dünnen Eiweißschichten. Alle diese Formen werden mit solchen in den Organismen verglichen.

Emulsions-Umschlag. Die besonders von *T. B. Robertson* und *Wa. Ostwald* (1910) studierte Erscheinung ist weiter verfolgt worden von *G. H. A. Clowes*[2]): Bei einer mit Natronseife stabilisierten Emulsion von Oel in Wasser genügt ein Zusatz von $CaCl_2$-Lösung, um dieselbe in „Wasser"-Oel-Emulsion umschlagen zu lassen. Das $CaCl_2$ muß dabei in solcher Menge zugegeben sein, daß es nach der Bindung des Alkalis, also nach der Umwandlung der Natronseife in eine Kalkseife noch im Ueberschuß vorhanden ist. Bei Anwesenheit von äquivalenten Mengen sind beide Emulsionszustände gleich gut möglich. (Kritischer Zustand.) Rückwandlung in die Anfangsform ist möglich, wenn man nachträglich wieder einen Ueberschuß an NaOH zugibt. Nach *E. Hatschek*[3]) ist ein chemischer Eingriff bei einer kritischen Emulsion nicht nötig. Benetzung der Gefäßwand mit Wasser bzw. Oel könne allein schon einen Umschlag bewirken. *M. H. Fischer* und *M. O. Hooker*[4]) geben ein anschauliches Schema für die Aussalzung von Kaliseife durch Salze (oder Alkalien): Anfangs ist die Salzlösung in großen Tropfen in der Seifenlösung verteilt. Diese Tropfen werden immer kleiner. Dann erfolgt der Umschlag: äußerst kleine Seifentröpfchen in der Salzlösung. Diese legen sich zu größeren Tropfen zusammen, welche hochsteigen. Schließlich vereinigen sich diese zu einer oben schwimmenden, zusammenhängenden Seifenschicht. — *L. W. Parsons* und *O. G. Wilson jr.*[5]) bestreiten die Möglichkeit der Umkehrung einer Emulsion allein durch Erhöhung des dispergierten Stoffs. Der Einfluß von antagonistischen Emulgatoren wurde studiert, indem eine Lösung von Natriumoleat in Wasser mit einer solchen von Magnesiumoleat in Oel gründlich vermischt wurde. Ein Pseudogleichgewicht stellte sich ein: Die Farbenprobe ließ die gleichzeitige Anwesenheit beider Emulsionstypen (Oel in Wasser und Wasser in Oel), zuweilen durch eine scharfe Demarkationslinie getrennt, erkennen.

Zwei- und dreiwertige Salze in wässeriger Lösung können eine vollkommene Umkehr von Emulsionen von Oel in Wasser herbeiführen, und zwar dann, wenn etwas mehr als die äquivalente Menge der in jener Emulsion vorhandenen einwertigen Seife hinzugefügt wird. Bleibt man unterhalb jener Konzentration, so kann sich das oben erwähnte

[1]) M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Koll.-Zeitschr. **19**, 220 (1916).
[2]) G. H. A. Clowes, Koll.-Zeitschr. **15**, 123 (1914).
[3]) E. Hatschek, Brit. Assoc. Rep. [B.] 1918, 16.
[4]) M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Chem. Engineer **27**, 253 (1919).
[5]) L. W. Parsons u. O. G. Wilson jr., Journ. Ind. Engin. Chem. **13**, 1116 (1921).

Pseudogleichgewicht ausbilden. Welches Anion in jenen Salzen vorhanden ist, ist kaum von Bedeutung. [Ein wesentlicher Unterschied in den beiden Versuchsreihen besteht darin, daß bei der letzteren das Natriumoleat aus der Lösung verschwindet, bei der ersteren bleibt dagegen dieser Emulgator erhalten. Ref.]

Neutrale einwertige Salze wie Na_2SO_4, NaCl und NaJ vermögen eine Emulsion von Oel in Wasser nicht umzukehren, wohl aber durch Aussalzung zu brechen. Dabei wirkt Na_2SO_4 etwas stärker als NaCl und dies als NaJ.

Robertson's Farbenindikatormethode, ob Oel oder Wasser die disperse Phase ist, kann dann unsicher werden, wenn Sudan III den Charakter und die Stabilität der Emulsion stört [1]). Sicherer ist die von *S. S. Bhatnagar* [2]) eingeführte Methode der Prüfung der Leitfähigkeit. Diese ändert sich außerordentlich beim Emulsionsumschlag. *Bhatnagar* nimmt an, daß Emulsionsumschlag und Ausfällung von Suspensoiden durch die gleichen Ursachen bedingt sei.

Die Zerstörung ölhaltiger Abwässer usw. stellt immer noch ein großes technisches Problem dar [3]).

XVIII. Gallerten.

Ein System der zur Gallertbildung fähigen Stoffe fehlt noch. — *H. N. Holmes* und *R. E. Rindfuß* [4]) benutzten für die Gallertbildung aus einem $FeCl_3$-haltigen Ferriarseniat ein Prinzip, das auch bei anderen Stoffen gewiß brauchbar wäre, nämlich die langsame Dialyse (hier Wegnahme der hydrolytisch abgespaltenen HCl). Wider Willen hat ja inzwischen auch wieder Mancher, der ein Sol so reinigte, Gallerten erhalten. — Bei zu rascher Dialyse wird die Gallertstruktur unvollkommen [5]). — *E. Deiß* [6]) und *G. Klemp* und *J. v. Gyulay* [7]) konnten Gallerten aus Manganoarsenat, letztere außerdem aus Zinkarsenat [8]) herstellen, welche beim Aufbewahren kristallin werden. *L. S.* stellte Gallerte aus Kupferoxyd und aus Chromoxyd [9]) her. Auch mit gewissen Farbstoffen, z. B. Baumwollrot, lassen sich Gallerten herstellen, welche ähnlich denjenigen aus Seifen aufgebaut sind [10]).

---

[1]) F. Newman, Journ. Phys. Chem. **18**, 34 (1914).
[2]) S. S. Bhatnagar, Koll.-Zeitschr. **28**, 206 (1921).
[3]) Kammann u. Keim, Gesundheits-Ingen. 1920, Nr. 21; R. E. Liesegang, Zeitschr. d. Deutsch. Oel- u. Fett-Ind. 1920, 501, 517, 534, 549).
[4]) H. N. Holmes u. R. E. Rindfuß, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1970 (1916).
[5]) H. N. Holmes u. P. H. Fall, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 763 (1919).
[6]) E. Deiß, Koll.-Zeitschr. **14**, 139 (1914).
[7]) G. Klemp u. J. v. Gyulay, Koll.-Zeitschr. **15**, 202 (1915).
[8]) Koll.-Zeitschr. **22**, 57 (1918).
[9]) Journ. Phys. Chem. **17**, 769; **18**, 26 (1914).
[10]) R. Haller, Koll.-Zeitschr. **22**, 49 (1918).

Ultramikroskopische Struktur. Nachzutragen ist noch: *W. Bachmann*[1]) betont, besonders auf Grund seiner eigenen und *Zsigmondy's* ultramikroskopischen Studien, daß bei sehr ähnlichen mechanischen Eigenschaften die Gallerten eine sehr verschiedene Bauart haben können. Man darf hier nicht verallgemeinern. Bei den Gallerten aus Seife, ferner bei denen aus Baryummalonat (*Flade* 1913) bei der Gelstruktur des Fibrins[2]) handelt es sich um Gewirre feinster submikroskopischer Fäden und Nadeln, die teilweise miteinander verfilzt sind. Hier scheinen Kristallisationsvorgänge eine ausschlaggebende Rolle zu spielen. Auch bei den Niederschlagsgallerten von *P. P. v. Weimarn*. Die Strukturbilder der Gelatine- und Kieselsäuregallerten erwiesen sich[3]) als vollkommen gleichartig, nämlich feinkörnig mizellar. Berechnungen der Porenweiten von Gelatinegallerten, bei welchen das Wasser ganz allmählig durch immer konzentrierteren Alkohol, dann ev. durch Benzol ersetzt war (Alko- und Benzogele), ließen dieselben ganz erheblich geringer erscheinen als die *Bütschli*'schen Waben[4]). — Dagegen verteidigt *Wo. Ostwald*[5]) *Bütschli* gegen die Angriffe der *Zsigmondy*'schen Schule: Wahrscheinlich sei ein Gegensatz zwischen den beiden Anschauungen gar nicht vorhanden. Das Ultramikroskop vermag nicht zwischen Körner- und Wabenstruktur zu unterscheiden, da nach dem *Frauenhofer-Babinet*'schen Prinzip Löcher in gleicher Weise wie „Schirmchen" abbeugen. *Bütschli* habe übrigens die Zusammensetzung der mikroskopischen Strukturelemente aus noch feineren Bestandteilen durchaus für möglich gehalten. — Schließlich ist da noch die ältere Anschauung der Schule von *W. Pauli*, die z. B. den Gelatinegallerten eine Inhomogenität abstreitet. Besonders *H. R. Procter*[6]) vertritt sie: Die elastischen Gallerten stellen einphasige Gebilde, feste Lösungen dar. Denn ihre verschiedenen Bestandteile nähern sich bis zur Reichweite der Molekularkräfte.

Röntgenstruktur. *P. P. v. Weimarn* hatte behauptet, die Einzelteilchen aller kolloid zerteilten Materie besäßen kristallinen Aufbau. *P. Debye* und *P. Scherrer*[7]) gaben eine auf pulverförmige Materie anwendbare röntgenographische Methode an. Die kolloiden Goldteilchen erwiesen sich nach dieser Methode als kristallin. Gealterte Kieselsäure- und Zinnsäuregele zeigten neben den Anzeichen amorpher Körper intensive kristallinische Interferenzen. Diese Körper sind im Begriff zu kristallisieren. [*Kyropoulos*[8]) fand an gealtertem Kieselsäuregel mit offenbar sehr kleinem

---

[1]) W. Bachmann, in Abderhalden's Handb. d. biol. Arbeitsmeth. III, Heft 1 (Berlin 1920).

[2]) H. Stübel, Pflüger's Arch. **156**, 361 (1914); E. Hekma, Biochem. Zeitschr. **73**, 370, 428 (1916).

[3]) W. Bachmann, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **100**, 1 (1917).

[4]) J. S. Anderson, Koll.-Zeitschr. **16**, 116 (1915); W. Bachmann, Koll.-Zeitschr. **23**, 85 (1918).

[5]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **22**, 80 (1918).

[6]) H. R. Procter, Trans. Faraday Soc. **16**, 40 (1921).

[7]) P. Debye u. P. Scherrer, Physik. Zeitschr. **17**, 277 (1916); **18**, 291 (1917); Gött. Nachr. 1918, 18).

[8]) Kyropoulos, Zeitschr. f. anorg. Chem. **99**, 197 (1917),

Korndurchmesser die für Tridymit charakteristische Anordnung der Moleküle.] Typische organische Kolloide: Eiweiß, Gelatine, Kasein, Zellulose, Stärke usw. zeigten alle amorphe Struktur. Entweder seien diese Kolloidteilchen Einzelmoleküle oder sie beständen aus regellos nebeneinandergelagerten Molekülen. — *R. O. Herzog* und *W. Janke*[1]) folgerten dagegen nach Untersuchungen mit der gleichen Methode, daß die als Baumwolle, Ramie, Holzzellstoff geprüfte Zellulose kristallin (stets rhombisch) sei. Bei einer Kombination mit der *v. Laue*'schen Methode erwies sich die Zellulosefaser einem fadenförmigen Wolframkristall vergleichbar. Vielleicht handelt es sich um Isomorphie mit einem primär entstehenden, weniger hochmolekularen Kohlehydrat. Ob bei verholzter Zellulose (Jute, Lindenholzmehl) das Lignin an die Zellulose adsorbiert oder mit ihr chemisch verbunden sei, ist noch nicht festgestellt. In Kunstseidefäden aus Viskose ist trotz des Gelöstgewesenseins der Zellulose doch noch Kristallstruktur vorhanden. Die kristallinen Einzelteilchen sind jedoch, im Gegensatz zu den vorigen, nicht geordnet. — Kunstseide aus Azetylzellulose ist amorph, ebenso menschliches Haar, Wolle. Reis-, Mais-, Weizenstärke sind kristallin (rhombisch); das chemisch so nahe verwandte Glykogen jedoch amorph. — Man wird hier definitive Entscheidungen noch abzuwarten haben.

Die Elastizität von Leimgallerten studierte *M. Gildemeister*[2]). Bei nicht zu starken Drucken gilt die *Hertz*'sche Theorie des Drucks elastischer Körper. — Daß die durch CO_2-Entwicklung in Gelatinegallerten erzeugten Gasblasen durch ihre Verteilung und Form gesetzmäßig orientierte Spaltungsneigungen in der Gallerte erkennen ließen, geht aus den eingehenden Messungen von *E. Hatschek*[3]) noch nicht einwandsfrei hervor.

XIX. Quellung.

Die Auffassungen über das Wesen der Quellung gehen noch immer sehr auseinander, je nachdem man mehr von der chemischen oder physikalischen Seite aus blickt. *J. R. Katz* kommt in seiner ungewöhnlich ausgedehnten Quellungsarbeit[4]), welche in manchem an die Prinzipien von *Wo. Pauli* erinnert, zum Schluß: „Die Quellung ist die Bildung einer festen Lösung von Wasser im quellbaren Körper. Die Annahme von Mizellen zur Erklärung der (unkomplizierten) Quellung ist überflüssig." Es sind keine ideal verdünnte, sondern ideal konzentrierte Lösungen, so daß die Gesetze von *van't Hoff* hier nicht gelten. Das Stimmen der sogenannten Adsorptionsformel bedeutet nicht, daß eine wirkliche Oberflächenadsorption vorliegen muß. Die Formel ist ebenso charakteristisch

[1]) O. R. Herzog u. W. Janke, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 2162 (1920).
[2]) M. Gildemeister, Zeitschr. f. Biol. **63**, 175 (1914).
[3]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **15**, 226 (1914).
[4]) J. R. Katz, Kolloidchem. Beih. **9**, 1 (1917).

für ideale, konzentrierte, feste Lösungen, wie für die Oberflächenadsorption, trägt also ihren Namen nur teilweise mit Recht. — Auf Grund einer Reihe von Versuchen mit Gelatine warnt *M. H. Fischer*[1]) vor einer Gleichsetzung der Begriffe Hydratation (Quellung) und Lösung. Hydratation sei bedingt durch eine physikalisch-chemische Verbindung des Proteins mit dem Wasser, Lösung bedeutet jedoch eine Erhöhung des Dispersitätsgrades des Kolloids.

Die Quellung als komplizierter Vorgang. Nach *Wo Ostwald*[2]) finden bei der Aufnahme von Dispersionsmitteln seitens einer dispersen Phase gleichzeitig zweierlei Vorgänge statt: Einerseits die den Gasgesetzen gehorchende rein osmotische Lösungsmittelaufnahme, anderseits eine etwa als Auflösung charakterisierbare Gruppe von Vorgängen, unter denen ebenfalls die Bindung gewisser Dispersionsmittelmengen eine Hauptrolle spielt. Zu dem *van't Hoff*'schen osmotischen Druck kommt also ein Zusatzdruck, der als Quellungs- oder Solvatationsdruck bezeichnet werden kann. — *A. Kuhn*, der aus der Schule *Wo. Ostwald's* hervorgegangen ist, geht noch weiter[3]): Die Quellung (von Gelatine in Säure) ergibt sich als das Resultat von vier gleichzeitig verlaufenden Vorgängen, von denen mindestens zwei einander entgegengesetzt sind. Der erste wesentliche Vorgang ist die eigentliche Quellung (Hydratation), die bei niederen Säurekonzentrationen überwiegt. Ob dabei eine chemische oder Adsorptionsverbindung gebildet wird, bleibt noch unentschieden. Bei höheren Konzentrationen treten Solbildung (Peptisation) und chemische Spaltungsprozesse (Hydrolyse), daneben ein anderer kolloidchemischer Vorgang, die Dehydratation und Flockung in den Vordergrund, die dem Qellungsvorgang entgegenarbeiten.

Die rein chemische Theorie, deren Erwähnung aber hier trotzdem angebracht ist, weil die meisten quellbaren Stoffe ihrer Größenordnung nach ins Gebiet der Kolloide gehören, wird besonders von *J. Loeb* weiter verfochten: Bei $p_H = 4{,}7$ ist die Gelatine isoelektrisch: weder Anion noch Kation. Mit HCl bildet sie Gelatinechlorid, mit NaOH dagegen Natriumgelatinat. Verschiebt man vom isoelektrischen Punkt aus um ein Geringes die p_H, so nimmt die Quellbarkeit der Gelatine sehr zu. Zusatz von irgendwelchen anderen mono- oder polyvalenten Ionen tun dies beim isoelektrischen Punkt nicht. *Loeb* sieht darin einen Widerspruch zur Adsorptionstheorie[4]). Man dürfe nicht allgemein sagen, die Chloride, Bromide und Nitrate wirken quellend auf die Gelatine, dagegen die Azetate, Tartrate, Zitrate und Phosphate entquellend. Sorgt man dafür, daß das p_H der Gelatine das gleiche ist, so ist die Quellungswirkung die gleiche für Gelatinechlorid, -nitrat, -trichlorazetat, -tartrat, -succinat, -oxalat, -zitrat und -phosphat. Dagegen ist die Quellung we-

[1]) M. H. Fischer, Koll.-Zeitschr. **17**, 1 (1915).
[2]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **23**, 68 (1918); Wo. Ostwald u. K. Mündler, Koll.-Zeitschr. **24**, 7 (1919).
[3]) A. Kuhn, Kolloidchem. Beih. **14**, 147 (1921).
[4]) Journ. Gen. Physiol. **1**, 39, 237 (1918); **1**, 363, 483, 559 (1919).

sentlich schwächer bei Gelatinesulfat. Das erklärt sich dadurch, daß sich die starke Säure H_2SO_4 der Gelatine gegenüber als zweiwertig verhält. Die vorher genannten schwachen zwei- und dreibasischen Säuren verhalten sich dagegen der Gelatine gegenüber wie einwertige. Aehnliches gilt für die Kationen[1]). Ionen, welche entgegengesetzte elektrische Ladung wie das Proteinion besitzen, vermindern die Quellung, den osmotischen Druck und die Viskosität der Proteine. Bei gleicher Ladung scheinen dagegen die Ionen (mit Ausnahme der H- und OH-Ionen) keine Wirkung auf diese Eigenschaften der Proteine zu haben, falls die Konzentration der Elektrolyte keine zu hohe ist. Die *Hofmeister*'sche Ionenserie ist irrtümlich dadurch entstanden, daß der Einfluß der zugesetzten Salze auf die H-Ionen-Konzentration nicht beachtet wurde[2]). Wie bei Gelatine und Eialbumin seien auch bei Kasein die Kräfte, welche die Beziehung zwischen Protein und Säuren oder Alkalien schaffen, die gleichen primären Valenzkräfte, welche die Reaktionen von Säuren und Alkalien mit Kristalloiden bewirken. Nur die Valenz des mit dem Protein verbundenen Ions ist bestimmend für die physikalischen Eigenschaften des Ions[3]). — In einer Arbeit über die Gerbung der tierischen Haut nimmt *F. L. Seymour-Jones*[4]) auch Verbindungen wie Kollagentannat, Kollagenchromat oder Chromkollagenat an.

Wo. Ostwald[5]) kritisiert diese Anschauungen anscheinend nur deshalb so scharf, weil sie ausschließlich mit den Vorstellungen der klassischen Chemie operieren wollen, weil sie schließlich auf eine Leugnung von allem Kolloidchemischen, und nicht zu der gesunden Vereinigung beider Prinzipien hinstreben. *Loeb's* „Gelatinechlorid" werde je nach der Dauer der Auswaschung verschiedene Zusammensetzung haben. *Loeb* habe keine einzige Analyse seiner Produkte angeführt. Wenn man die Komplexe von Gelatine z. B. mit Säure oder Alkali chemisch benennen wolle, so müsse man auf das Unbestimmte ihrer Zusammensetzung auch im Namen hinweisen, vielleicht durch Einführung der Abkürzung „k" für „kolloid" zwischen die zwei Hauptbestandteile. Z. B. „Gelatine-k-chlorid" (sprich Gelatine-kolloid-chlorid). *Loeb's* These, daß man den Einfluß von Elektrolyten auf Gelatine nicht auch bei einem Ueberschuß des Elektrolyten studieren dürfe, ist *Ostwald* unverständlich.

Spezifische Wirkungen der Säuren bei der Quellung. Der Satz von der überwiegenden Bedeutung der H-Ionenkonzentration wird auch weiterhin von einer Reihe von Forschern bestritten. So von *G. D. Mc Laughlin*[6]), der sich in seiner Untersuchung der Wirkung von verschieden dissoziierten Säuren auf Haut besonders gegen *H. R. Procter* wendet. — Das Material ist in der schon erwähnten Arbeit von *A. Kuhn*[7]) zusam-

[1]) Journ. Gen. Physiol. 3, 85, 247 (1920).
[2]) Journ. Gen. Physiol. 3, 391 (1921).
[3]) Journ. Gen. Physiol. 3, 547 (1921).
[4]) F. L. Seymour-Jones, Journ. Ind. Engin. Chem. 14, 130 (1922).
[5]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 27, 141 (1920).
[6]) G. D. Mc Laughlin, Journ. Amer. Leath. Chem. Assoc. 1920, 228.
[7]) A. Kuhn, Kolloidchem. Beih. 14, 147 (1921).

mengetragen, der auf Grund der Untersuchung der Einwirkung von 50 organischen Säuren auf Gelatine zu dem Schluß kommt: Eine Beziehung zwischen der Größe der maximalen Quellung und der Dissoziationskonstanten besteht nicht. Wohl aber gibt es eine angenäherte Beziehung zwischen der Konzentration, bei der das Maximum eintritt, und der Stärke der Säure. Bei starken Säuren liegt die maximale Quellungskonzentration bei kleinen Konzentrationswerten, bei schwachen Säuren bei größeren. Bei mittelstarken macht die Kurve eine Biegung. Entsprechend der Natur des Quellungsmaximums als der Resultanten der Hydratation, der Solbildung und der (chemischen) Hydrolyse ergibt sich keine lineare Beziehung. Vielmehr scheint bei Säuren mittleren Dissoziationsgrades die Solbildung eine besonders große Rolle zu spielen.

Quellung in Flüssigkeitsgemischen. Aus einer Untersuchung von *E. Lenk*[1]) ergibt sich, daß die Quellung durch Elektrolytkombinationen nicht auf einfacher Summierung der Wirkung der Einzelelektrolyte beruht, sondern einen viel komplizierteren Vorgang darstellt. Auf antagonistische Wirkungen von Ionen gleicher Ladung darf man jedoch (nach *Neuschloß*) aus den *Lenk*-Kurven nicht schließen. Es ist hier nicht der Ort, auf die hohe Bedeutung dieser Untersuchungen, sowie ähnlicher von *J. Loeb*, *Wo. Ostwald*, *W. J. V. Osterhout*, *R. Höber* u. a. für die Deutung von Vorgängen in den Organismen einzugehen.

Die Fähigkeit, in Gemischen, nicht aber in den einzelnen Komponenten zu quellen, ist (wie vielen anderen Stoffen auch) der Azetylzellulose eigentümlich. So quillt sie in Gemischen von Alkohol und Wasser[2]). Aus der *Henry*'schen Verteilung von Anilin, Phenol oder Weinsäureestern zwischen der wässerigen Lösung und dem Azetylzellulose-Hydrogel schließt *Knoevenagel*, daß auch in der gequollenen Azetylzellulose Lösungsvorgänge stattfinden, und keine Adsorptionen an Oberflächen[3]).

Quellung von Kolloidgemischen. Da in den Organismen nicht einheitlich aufgebaute Gallerten, sondern solche aus Gemischen vorliegen, wobei gegenseitige Quellungsbeeinflussung vorhanden sein kann, begannen *H. Handovsky*[4]) und *A. Weil*[5]) mit möglichst einfachen derartigen Gemischen. Z. B. Tierkohle oder Lezithin und Gelatine. Die Quellungsverhältnisse der Gelatine werden derartig verschoben, daß sie an die Bildung von Adsorptionsverbindungen denken. [Eine Untersuchung über die Quellungsveränderung der Gelatine durch das AgBr, Ag, usw. der photographischen Platten, durch die Pigmente im Kohledruckverfahren usw. wäre angebracht.] — Ein natürliches Eiweißkörpergel prüfte *M. D. Hooker* und *M. H. Fischer*[6]) im Aleuron gegenüber Quellmitteln. Es verhält sich ähnlich wie Gelatine, Fibrin, Gluten.

---

[1]) E. Lenk, Biochem. Zeitschr. **73**, 15, 58 (1916).
[2]) Knoevenagel, Kolloidchem. Beih. **13**, 193 (1921).
[3]) Kolloidchem. Beih. **13**, 233 (1921).
[4]) H. Handovsky, Koll.-Zeitschr. **27**, 306 (1920).
[5]) A. Weil, Pflüger's Arch. **179**, 21 (1920).
[6]) M. O. Hooker u. M. H. Fischer, Koll.-Zeitschr. **26**, 49 (1920).

v. Schroeder's Paradoxon besagt, daß Gelatine, die sich in gesättigtem Wasserdampf mit Wasser gesättigt hat, beim Einlegen in flüssiges Wasser noch mehr Wasser aufnimmt. Das bestätigen *L. K. Wolff* und *E. H. Büchner*. Aber *v. Schroeder's* zweite Angabe, daß diese durchgequollene Gelatine in gesättigtem Wasserdampf wieder Wasser abgibt, wird auf einen Versuchsfehler zurückgeführt.

Zur Messung der Quellung (Solvatation) von Kolloiden bediente man sich dreier Methoden: 1. Gewichtsmethode *(Hofmeister)*, bei welcher die Menge aufgenommenen oder abgegebenen Quellungsmittels bestimmt wird. 2. Volumenmethode, wie sie namentlich *M. H. Fischer* benutzte, indem er die Sedimentationshöhen pulverförmiger quellbarer Körper (Fibrin, Aleuron, Gelatine usw. maß. 3. Die Viskositätsmethode[1]), welche sich bei diesem, bei *Wo. Pauli* und vielen anderen ausgezeichnet bewährte. — *H. Lüers, Wo. Ostwald* und *M. Schneider*[2]) haben bei Versuchen mit Kleber, Mehlen usw. festgestellt, daß diese drei Methoden Resultate geben, welche untereinander sehr gut vergleichbar sind.

Gestaltänderungen beim Entquellen von Gelatinegallerten beschreibt *E. B. Shreve*[3]): Läßt man solche Blöcke dann wieder in Wasser quellen, so macht sich dabei eine durch die vorherige Wasserverdunstung bedingte Aenderung der inneren Struktur bemerkbar. Denn die unbehindert getrockneten Stellen quellen in anderer Art auf als die behinderten. Die Frage, ob diese Aenderungen kleine Gruppen von Gelatinemolekülen betrifft oder größere Massen, bleibt vorläufig noch unbeantwortet. — Auf „Innenschrumpfungen", die zustande kommen, wenn eine normale Verkleinerung einer Gallerte beim Trocknen deshalb nicht möglich ist, weil sich außen eine besonders widerstandsfähige Kruste gebildet oder weil der Stoff zwischen zwei Glasplatten eingepreßt ist usw., macht *R. E. Liesegang*[4]) aufmerksam. Rhythmische Kontraktionen, kieselringähnliche Gebilde aus kolloider SiO_2 hängen mit deren Dichterwerden beim Altern zusammen.

Umwandlungen von Gelen in Sole spielen nach *G. A. Borowikow*[5]) beim Wachsen der Pflanzen eine entscheidende Rolle: Das Plasma in der Embryonalphase ist ein Gel. In der wachsenden oder ausgewachsenen Pflanze ist es wasserreicher: Ein Sol. Es soll keine einfache Quellung sein, sondern (im Anschluß an *Wo. Pauli*) eine chemische Verbindung des Wassers mit dem Eiweißmolekül.

---

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **12**, 213 (1913).
[2]) H. Lüers, Wo. Ostwald u. M. Schneider, Koll.-Zeitschr. **27**, 34 (1920); **28**, 1 (1921).
[3]) E. B. Shreve, Science **48**, 324 (1918).
[4]) R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. **15**, 18 (1914).
[5]) S. A. Borowikow, Koll.-Zeitschr. **15**, 27 (1914).

XX. Membranen. Ultrafiltration.

Bei der Ultrafiltration der Emulsoide (solvatiserender Kolloide) ist nach *Wo. Ostwald* scharf zu unterscheiden zwischen einer Trennung von freiem Dispersionsmittel und einer noch weiter gehenden Entquellung der dispersen Phase, die nichts mit der eigentlichen Filtration zu tun hat, und die weitere erhebliche Kräfte zur Durchführung bedarf. Berechnet man die Konzentration kolloider Lösungen nicht in der bisher üblichen Weise nach den Gewichtsmengen, sondern nach der Teilchenzahl, so müssen diese Lösungen als außerordentlich verdünnte bezeichnet werden. Daraus erklärt sich, weshalb bei ihnen scheinbar so sehr viel geringere Kräfte zur Zerlegung in disperse Phase und Lösungsmittel notwendig sind als bei den molekulardispersen Lösungen [von Stoffen mit kleinem Molekulargewicht; da bei solchen mit großem Molekulargewicht die Lösung gleichzeitig molekular- und kolloiddispers sein kann. Ref.] — Die Schwierigkeit, solvatisierte Emulsoide zu ultrafiltrieren, hängt mit folgendem zusammen: Nur bei sehr verdünnten Molekulardispersoiden und Suspensoiden herrscht die rein osmotische Wasseraufnahme vor. Bei konzentrierten Molekulardispersoiden und solvatisierten Emulsoiden wird dagegen der Vorgang im Osmometer charakterisiert durch „Auflösungs-" oder „Quellungsprozesse". Bei solvatisierten Kolloiden ist außer einer ungewöhnlich starken Solvatation auch in tropfbar flüssigen Systemen vielfach eine Struktur, d. h. ein mechanischer Zusammenhang der dispersen Teilchen unter sich vorhanden, dessen Vorhandensein eine Anwendung der rein osmotischen Gesetze ganz unmöglich macht. Man vergißt gewöhnlich, daß die Entquellung der dispersen Phase, welche weiterer erheblicher Kräfte bedarf, eigentlich nichts mit der Filtration zu tun hat.

Bedeutung des Donnan-Gleichgewichts. Die wichtigen Arbeiten *J. Loeb's* hierüber wurden großenteils schon erwähnt im Abschnitt über die Elektrizität. *Loeb* gibt ferner an: Die einprozentige Lösung eines Metallgelatinats z. B. Na-Gelatinat von $p_H = 8{,}4$ ist durch eine Kollodiummembran getrennt von reinem Wasser. Eine gewisse Menge Wasser, die manometrisch gemessen werden kann, dringt zur Gelatinelösung. Durch Zugabe eines Alkalis oder einer Neutralsalzlösung zur Gelatinelösung wird der anfängliche Wasserübertritt vermindert. Gleiches beobachtet man auch, wenn man die Gelatinatlösung z. B. ersetzt durch eine Na_2SO_4-Lösung. Bei einer einprozentigen Lösung eines Säuregelatinesalzes von $p_H = 3{,}4$ wirkt der Zusatz von Säure oder Neutralsalz in gleichem Sinne hindernd.

Ultrafilter besonders einfacher Ausführungsart schafft *Wo. Ostwald*[1]) durch Ueberziehen von gehärtetem Filtrierpapier mit Kollodiumlösung. — Dem auf den Arbeiten von *R. Zsigmondy* und *W. Bachmann*[2]) fußenden

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **22**, 72, 143 (1918).
[2]) R. Zsigmondy u. W. Bachmann, D. D. P. 329060, 329117 von 1916 u. 334063 von 1920.

de Haën'schen Membranfiltern wird eine große Zuverlässigkeit nachgerühmt. Sie bestehen aus Zelluloseestern von wechselnder Porengröße. Zu beachten ist der Befund von *P. H. Prausnitz*[1]), daß der Durchtritt selbst von reinstem destillierten Wasser mit der Zeit nachläßt. Hier und auch bei Elektrolytlösungen ist mit einer Aenderung der Quellung des Gels der Membran zu rechnen. — *G. Wegelin* läßt zur Reinigung kolloider Lösungen das Wasser, der Schwerkraft entgegen, von unten nach oben durch das Ultrafilter gehen[2]). *E. Bertarelli* verwendet auch Zellulosexanthogenat für seine Dialysiermembranen[3]). *W. Brown* macht lufttrockne Kollodiummembranen verschieden permeabel durch Behandlung mit verschiedenprozentigem Alkohol[4]).

Membranen aus Pulvern. Schichtet man Wasser über Zuckerlösung, so wandert Wasser nach unten und Zucker nach oben. Bei Zwischenschaltung von gewissen Membranen überwiegt der erstere Effekt. Wie wirkt hierbei die Membran? — In der historischen Uebersicht wird hauptsächlich unterschieden zwischen den Sieb- und den chemischen oder Lösungs-Theorien. Letztere gipfeln in *Kahlenberg's* Ausspruch: „Wenn wir bedenken, daß ein so großes Molekül wie Kupferoleat schnell einen vulkanisierten Kautschuk durchdringt, und daß unter gleichen Bedingungen Zucker, $AgNO_3$ und Li Cl nicht durchdringen, so muß uns dies zweifellos überzeugen, daß die Membran nicht als Sieb wirkt." — Daß sie es trotzdem tut, suchen *G. L. Bigelow* und *C. S. Robinson*[5]) zu beweisen. Sie arbeiten allerdings mit ganz anderem Material [und gehen deshalb wohl ebenfalls zu weit, wenn sie daraus verallgemeinern]. Sehr feinverteilte Kieselsäure, graphitischer und amorpher Kohlenstoff, metallisches Kupfer, Silber, Gold wurden zu Membranen so zusammengepreßt, daß die Porenweite annähernd 1 μ betrug. Mit Zuckerlösung und Wasser konnten dann die gewöhnlichen osmotischen Effekte erzielt werden, und zwar um so stärker, je feiner die Poren waren.

Heiß-Dialyse empfiehlt *M. Neidle*[6]). Das zu reinigende Sol befindet sich auf einem Kochgefäß und wird auf 70—80° erwärmt. Es hängt ein Pergamentbeutel hinein, welcher von kaltem, destilliertem Wasser durchflossen wird. Die Dialyse ist eine erheblich raschere als in der Kälte, weil der Diffusionskoeffizient mit jedem Wärmegrad fast um 2 Proz. steigt, weil die Adsorption in der Wärme gewöhnlich eine geringere wird, und weil zwischen der warmen und kalten Flüssigkeit der *Ludwig-Soret*-effekt eintritt. Man erhält so in einer Woche ein für gewöhnliche Zwecke von Elektrolyten genügend befreites Eisenhydroxydsol, für welches man sonst einen Monat brauchen würde.

---

[1]) P. H. Prausnitz, Koll.-Zeitschr. **29**, 295 (1921).
[2]) G. Wegelin, Koll.-Zeitschr. **18**, 225 (1916).
[3]) E. Bertarelli, Zentr. Bakteriol. **76**, 463 (1915).
[4]) W. Brown, Biochem. Journ. **9**, 591 (1915).
[5]) G. L. Bigelow u. C. S. Robinson, Journ. Phys. Chem. **22**, 153 (1918).
[6]) M. Neidle, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1270 (1916); Neidle u. J. Barab, ibid. **39**, 71 (1917).

XXI. Diffusion in Gallerten.

O. v. Fürth und *F. Bubanović* folgern aus ihren Versuchen mit Gelatinegallerten: Die Beziehung des Diffusionsweges d eines in eine Gallerte hineindiffundierenden Elektrolyten zu seiner Konzentration k und der Zeitdauer des Versuchs t erscheint (unter Berücksichtigung des *Stephan*'schen Gesetzes) durch die Gleichung $d = m\,t^{1/2}\,k^n$ gegeben. m und n sind darin Konstanten. Letztere variieren je nach der Gallerte. n besitzt aber bei derselben Gallerte für verschiedene Elektrolyten den gleichen Wert. Bisher schwankte er zwischen 0,10 und 0,31. Die Konstante m bedeutet den Diffusionsweg, den ein Elektrolyt von der Konzentration 1 in der Zeiteinheit (= Zeit 0 bis 1) in der Gallerte zurücklegt. Das Verhältnis der Diffusionswege zweier in dieselbe Gallerte hineindiffundierender Elektrolyte von der gleichen Konzentration, wenn dieselben zu einem beliebigen Zeitpunkt gleichzeitig gemessen werden, ist ein konstantes:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{m_1\,t^{1/2}\,.\,k^n}{m_2\,t^{1/2}\,.\,k^n} = \frac{m_1}{m_2} = \text{konst.}$$

Die Relation $d = m\,t^{1/2}\,k^n$ erwies sich auf alle daraufhin geprüften Elektrolyten (mit Ausnahme der H_2SO_4 und ihrer Salze, welche ein atypisches Verhalten zeigen), anwendbar. Auch solche Elektrolyte, deren Diffusionskoeffizient mit zunehmender Konzentration abnimmt (KOH, NaOH, $AgNO_3$, Essigsäure), zeigten hier eine Zunahme des Diffusionsweges mit der Konzentration im Sinne obiger Relation. Daraus wird gefolgert, daß zwischen dem Diffusionsweg und dem Diffusionskoeffizienten keinesfalls das Verhältnis einfacher Proportionalität bestehen kann[1]). — Auf Grund seiner Arbeit über das Eindringen von NaCl in eine $AgNO_3$ enthaltende Agar-Gallerte schließt *W. Stiles*[2]): Das Eindringen (Penetration) P ist innerhalb weiter Grenzen proportional der Quadratwurzel aus der Zeit. $\frac{P}{\sqrt{t}}$ ist so eine Konstante für eine bestimmte Gallerte und für bestimmte Konzentrationen des eindringenden Salzes = Eindringungsfaktor. Er steigt mit der Konzentration. Mit steigender $AgNO_3$-Konzentration (als Indikator) der Gallerte sinkt er. Zwischen 1 und 4 Proz. Agar ist die Konzentration des Gallertbildners nur von geringem Einfluß. Statt der Formel von *v. Fürth* und *Bubanović*, welche nur innerhalb sehr beschränkter Grenzen verwendbar ist, wird angenommen:

$$\frac{P}{t^{1/2}} = k \log c + k^1.$$

Darin bedeutet c die Anfangskonzentration des eindringenden Salzes. Von dessen Natur hauptsächlich hängt der Wert der Konstanten k ab,

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **90**, 265 (1918).
[2]) W. Stiles, Biochem. Journ. **14**, 58 (1920).

dagegen nur wenig von der Natur der Gallerte. k[1] hängt hauptsächlich ab von der Konzentration des $AgNO_3$ innerhalb der Gallerte. — Als relatives Maß für das Diffusionsvermögen wählen *O. v. Fürth* und *F. Bubanovic*[1]) das Verhältnis der Diffusionswege, welche ein Elektrolyt einerseits, eine NaCl-Lösung anderseits bei gleicher molekularer Konzentration und gleicher Temperatur innerhalb eines gleichen Zeitabschnittes beim Eindiffundieren in gleiche Gallerten zurücklegen. Dieses Verhältnis wird als „Invasionsfaktor" bezeichnet. — Der Einfluß eines zur Gallerte gesetzten „Indikators" darf nicht unberücksichtigt bleiben. *O. v. Fürth, H. Bauer* und *H. Piesch*[2]) meinen bei einem Versuch über das Eindringen von NaCl in eine $AgNO_3$-haltige Gelatinegallerte: „Es ist offenbar, daß die chemischen Affinitäten zwischen Ag- und Cl-Ionen sozusagen als Triebkraft gewirkt und das Eindringen des NaCl in die Gallerte wesentlich beschleunigt haben." [Durch das Verschwinden eines Teils der Cl-Ionen wird das Konzentrationsgefälle beschleunigt und dadurch das Nachrücken der Reserven begünstigt. Allerdings wollen die Verf. auch Ausnahmen beobachtet haben. Diese sind noch ungeklärt.] $AgNO_3$ werde über eine NaCl-haltige Gallerte geschichtet. Bei weiteren Versuchen werden der $AgNO_3$-Lösung Stoffe zugesetzt, welche sich weder mit $AgNO_3$ noch mit NaCl umsetzten. Es zeigt sich, daß fast ausschließlich der Partialdruck des $AgNO_3$ die Eindiffundierungsgeschwindigkeit bestimmt[3]), nicht der osmotische Druck im allgemeinen, wie es *H. Bechhold* und *J. Ziegler*[4]) meinten.

Eine Zusammenfassung des Gesamtgebiets der „Diffusion in Gallerten" gibt *R. E. Liesegang*[5]).

Diffusion (Dialyse) nichtwässeriger Systeme war nur wenig bearbeitet worden. *J. Duclaux* und *E. Wollman*[6]) wiesen (osmotischen Druck und) teilweise Dialysierfähigkeit von Kollodiumlösung durch eine denitrierte Kollodiummembran hindurch nach. [Im Gegensatz zu *de Mosenthal*, 1911, der allerdings Membranen von Schweinsblase oder Pergamentpapier verwendet hatte.] *Wo. Ostwald* und *P. Wolski*[7]) weisen auf die hohe technische Bedeutung derartiger Studien für die Technik hin. HgS-Sole in Alkohol vermögen nicht durch Kollodium- oder Kautschukmembrane durchzutreten oder in eine alkoholische Kollodiumgallerte einzudiffundieren. Wohl tun es, weil anscheinend in Alkohol molekulardispers: Nachtblau, Magdalarot, manche Harze, Oele, Fette, Na-Palmitat, Na-Oleat, Al-Stearat. Indem *Wo. Ostwald* über die Dialysierfähigkeit des in 97 prozentigem Alkohol gelösten Zeins sagt: „dies weist auf einen unzweifelhaft

---

[1]) O. v. Fürth u. F. Bubanovic, Biochem. Zeitschr. **92**, 139 (1918).
[2]) O. v. Fürth, H. Bauer u. H. Piesch, Biochem. Zeitschr. **100**, 29 (1919).
[3]) R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. **18**, 16 (1916).
[4]) H. Bechhold u. J. Ziegler, Zeitschr. f. physik. Chem. **48**, 385 (1914).
[5]) R. E. Liesegang (in Abderhalden's Handb. d. biol. Arbeitsmeth. III, Heft 1, 1920. — Ihre Bedeutung für die Biologie in den „Beiträgen zu einer Kolloidchemie des Lebens". 2. Aufl., Dresden 1922).
[6]) J. Duclaux u. E. Wollman, Bull. soc. chim. [4] **27**, 414 (1920).
[7]) Wo. Ostwald u. P. Wolski, Koll.-Zeitschr. **28**, 228 (1921).

molekulardispersen Zustand dieses Eiweißkörpers hin", macht er diesen Zustand zur Notwendigkeit eines Diffusionsvermögens.

Diffusion von Gasen in Gallerten hat *A. Krogh*[1]) im Anschluß an *Hüfner* (1897) und *Hagenbach* (1898) weiter verfolgt. Sie erfolgt wesentlich langsamer als in Flüssigkeiten. Noch viel langsamer ist sie in tierischen Geweben.

XXII. Rhythmische Fällungen in Gallerten,

so wie sie von Silberchromat beim Eindiffundieren von $AgNO_3$ in eine $K_2Cr_2O_7$-haltige Gelatinegallerte bekannt waren, beobachtete *H. N. Holmes*[2]) auch bei der Bildung von HgJ_2, basischem $HgCl_2$, Au, $CuCrO_4$, Cu_2O usw. in SiO_2-Gallerte; *H. S. Davis*[3]) bei kolloidem Hg in Agar; *W. Moeller*[4]) bei Gerbeversuchen in Gelatine. Derselbe[5]) sucht eine nicht leicht verständliche Beziehung zwischen Sphäriten und „rhythmischen Diffusionsstrukturen in Gelatine-Salz-Gallerten". *H. J. M. Creighton*[6]) erzeugt Ferroferrizyanid und Ferrohydroxyd gebändert in Agar-Gallerte durch Elektrolyse. Bei *R. E. Liesegang's*[7]) rhythmischen Fällungen von metallischem Ag in Gelatine ergaben sich einige unerwartete Wanderungsarten desselben. Nach *A. W. Foster*[8]) stört ein der K_2CrO_4-haltigen Gelatinegallerte zugesetztes Kupferhydrosol die Ringbildung des Ag_2CrO_4 nur dann, wenn man einige Zeit mit dem Eindiffundierenlassen des $AgNO_3$ wartet. Das Cu hatte dann Zeit, die Chromationen aus der Umgebung zu adsorbieren. Auch bei anderen Störern (Hypochlorit) sah *Foster*[9]) solchen Alterseinfluß. Eigenartige Reliefringe bei nicht gebändertem Ag_2CrO_4 in Gelatine beschreibt *J. Stansfield*[10]). Schön ausgebildete Kristalle (u. a. von metallischem Gold, wie sie schon *E. Hatschek* erzeugt hatte, erhielt auch *H. N. Holmes*[11]) bei diesen Diffusionsversuchen. *F. Köhler*[12]) vertritt die unwahrscheinliche Theorie, daß die Zwischenlinien, welche man zuweilen zwischen den Silberchromatlinien findet, aus Nitraten aufgebaut seien. Diese [wohl meist aus AgCl gebildeten]

---

[1]) A. Krogh, Journ. of Physiol. **52**, 391, 409, 457 (1919).
[2]) H. N. Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1187 (1918).
[3]) H. S. Davis, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1312 (1917).
[4]) W. Moeller, Koll.-Zeitschr. **20**, 257 (1917).
[5]) W. Moeller, Koll.-Zeitschr. **22**, 155 (1918).
[6]) H. J. M. Creighton, Journ. Soc. Chem. Ind. **36**, 2357 (1916).
[7]) R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. **17**, 141 (1915).
[8]) A. W. Foster, Trans. Royal Soc. Canada [III] **12**, 55 (1918).
[9]) A. W. Foster, Journ. Phys. Chem. **23**, 645 (1919).
[10]) J. Stansfield, Amer. Journ. of Science [4] **43**, 1 (1917).
[11]) H. N. Holmes, Journ. Franklin Inst. **184**, 743 (1917); Journ. Phys. Chem. **21**, 709 (1917).
[12]) F. Köhler, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **96**, 207 (1916); Koll.-Zeitschr. **19**, 65 (1916).

Zwischenringe wirken auf *H. H. Prelinger*[1]) so, „als könne es sich hierbei um die Ausbreitung zweier verschieden schwerer Metallionen handeln. Da mit reinen Substanzen gearbeitet wurde, könnte man hierbei an Isotopieerscheinungen denken, wogegen aber natürlich die auch für einen gewöhnlichen Diffusionsvorgang überraschend große Ausbreitungsgeschwindigkeit des Phänomens spricht". Berechnungen über den Bänderabstand liegen vor von *Okaya*[2]).

Rhythmische Fällungen ohne Gallerten, z. B. in Kapillarröhren, Sand, Kieselguhr usw. erzeugte *W. P. Dreaper*[3]); *J. Tillmans* und *O. Heublein*[4]) mit Braunstein in Sandfiltern; *H. N. Holmes*[5]) mit $Ag_2Cr_2O_7$ in lockerer Schwefelblüte; *J. Traube*[6]) mit Ferriferrozyankalium in Gips. Von den zahlreichen Bekanntmachungen auf geologischem Gebiet seien nur erwähnt: das gebänderte Zinkkarbonat[7]) und die ungewöhnlich gut ausgebildete rhythmische Fällung von Fe_2O_3 im tonhaltigen Sandstein von Münzenberg[8]). Die Achate hat *Liesegang* in einer Monographie (Dresden 1914) behandelt. Bei den horizontal gebänderten Uruguay-Achaten liegt wahrscheinlich etwas anderes vor[9]).

Die Theorie von Wi. Ostwald wird weiter bekämpft von *E. Hatschek*[10]), weil Uebersättigung bei Anwesenheit von Keimen, die vorher der Gallerte zugesetzt waren, nicht auftreten könne. Nach *A. M. Williams* und *M. R. Mac Kenzie*[11]) kann man diese Schwierigkeit nicht dadurch umgehen, daß man sagt, Silberchromat trete gleich als ein geschütztes Kolloid auf. Denn es wandert als Kristalloid. *P. Othmer*[12]) sieht darin keinen Beweis für die Existenz eines metastabilen Gebiets. Nicht diskutabel ist *W. Moeller's* Hypothese[13]), daß es präexistierende Strukturen in der Gallerte seien, welche die Silberchromatringe bedingten.

Die Freundlich'sche Theorie (1913), daß die periodische Niederschlagsbildung von $Ag_2Cr_2O_7$ in Gelatinegallerte wesensgleich sei mit den unregelmäßigen Reihen bei der Elektrolytfällung von Solen, wird von *F. Sekera*[14]) weitergeführt. Ein Wachsen des Größeren auf Kosten des Kleineren muß noch daneben angenommen werden. [Das bedeutet also Koagulation, d. h. Zusammentritt von fertig gebildeten Kolloiden, der doch innerhalb einer Gallerte nicht möglich ist, und daneben Wachsen

---

[1]) H. H. Prelinger, Verhandl. d. Deutsch. physik. Ges. [3] **1**, 96 (1920).
[2]) Okaya, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. [2] **9**, 442 (1918).
[3]) W. P. Dreaper, Koll.-Zeitschr. **14**, 163 (1914).
[4]) J. Tillmans u. O. Heublein, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmitt. **27**, 253 (1914).
[5]) H. N. Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1187 (1918).
[6]) J. Traube, Koll.-Zeitschr. **24**, 65 (1919).
[7]) G. F. Laughlin, U. S. Geol. Surv. Bull. 690 A (1917).
[8]) R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. **16**, 20 (1915).
[9]) Zentralbl. f. Min. 1919, 184.
[10]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **14**, 115 (1914).
[11]) A. M. Williams u. M. R. Mac Kenzie, Trans. Chem. Soc. **117**, 844 (1920).
[12]) P. Othmer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **91**, 109 (1915).
[13]) W. Moeller, Koll.-Zeitschr. **20**, 242 (1917).
[14]) F. Sekera, Koll.-Zeitschr. **27**, 28 (1920).

durch intermediäre Lösung, bei welcher doch wieder der Uebersättigungszustand angenommen werden muß, von dem doch abgesehen werden sollte.] Für die Bildung periodisch aufgebauter (Schicht-) Kristalle nimmt dagegen *Sekera* das Prinzip der Keimisolierung an. — Erneut schreibt *H. Freundlich*[1]) dem hohen Konzentrationskoeffizienten der Koagulationsgeschwindigkeit eine entscheidende Bedeutung bei der Ringbildung zu. — Sollte *Freundlich's* Theorie, d. h. die Ausflockung durch Elektrolyte, richtig sein, so meint *E. Hatschek* in einer Zusammenfassung des ganzen Problems[2]), so würde verständlich sein, wie Gelatine, Agar, SiO_2-Gel sich als Medium so verschieden verhalten. Denn ihre Schutzkolloidmischung ist sehr verschieden.

Eine Adsorptionstheorie stellt *S. C. Bradford*[3]) auf: Sobald sich ein Niederschlag von $Ag_2Cr_2O_7$ gebildet habe, entferne er $K_2Cr_2O_7$ aus der Umgebung durch Adsorption. Das Gleiche gelte für PbJ_2 usw.[4]). Die der *Ostwald*'schen verwandte Theorie von *Lord Rayleigh*[5]) wird deshalb von *Bradford*[6]) bekämpft.

Innere Störungen, Anastomosen der Ringe usw. schildern *E. Küster*[7]) beim Silberchromat, *E. Hatschek*[8]) beim Kalziumphosphat, *J. Tillmans* und *O. Heublein*[9]) beim Braunstein, *R. E. Liesegang* mit Bezug auf eine Theorie der Pseudoklase auf geologischem Gebiet[10]). Auch die zuweilen statt der konzentrischen Ringe auftretenden, sehr wohl ausgebildeten Spiralen[11]) sind als innere Störungen zu betrachten. — Brachten *E. F. Burton* und *G. C. Bell*[12]) die Gallertschicht in einer Richtung in Spannung, so rückten in dieser die $Ag_2Cr_2O_7$-Ringe etwas weiter auseinander.

Störende Wirkung durch Licht fand *E. Hatschek*[13]) bei der PbJ_2-Bänderung in Agar, *R. E. Liesegang*[14]) beim $Ag_2Cr_2O_7$.

Rhythmische Kristallisationen erhielt *E. Küster*[15]), als er Lösungen von Na_3PO_4, $CuSO_4$, $FeSO_4$, Ferrozyankalium usw. auf Gelatineschichten aufstrich und eintrocknen ließ. — Mehrere Tausend Bänder auf den Zoll erhielt *Lord Rayleigh*[16]) beim Trocknenlassen einer Mischung von $CuSO_4$, Salizin, Zuckersirup auf Glas. Auch Aspirin kristallisiert

[1]) H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. **23**, 173 (1918).
[2]) E. Hatschek, Brit. Assoc. Rep. [B.] 1918, 21.
[3]) S. C. Bradford, Biochem. Journ. **10**, 169 (1916).
[4]) S. C. Bradford, Biochem. Journ. **11**, 14 (1917).
[5]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **38**, 738 (1919).
[6]) S. C. Bradford, Biochem. Journ. **14**, 29 (1920).
[7]) E. Küster, Koll.-Zeitschr. **18**, 107 (1916).
[8]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **27**, 225 (1920).
[9]) J. Tillmans u. Heublein, Umschau **19**, 930 (1915).
[10]) R. E. Liesegang, Zentralbl. f. Min. **39**, 268 (1914).
[11]) Zeitschr. f. physik. Chem. **88**, 1 (1914).
[12]) E. F. Burton u. G. C. Bell, Journ. Phys. Chem. **25**, 526 (1921).
[13]) E. Hatschek, Proc. Royal Soc. A. **99**, 496 (1921).
[14]) R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. **14**, 31 (1914).
[15]) E. Küster, Koll.-Zeitschr. **14**, 307 (1914).
[16]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **38**, 738 (1919).

nach *D. E. Tsakalotos* und *S. Horsch*[1]) so rhythmisch; nach *D. Vorländer* und *J. Ernst*[2]) die 5-Nitrophenyl-2 Glyzin-1 Karbonsäure. Die rhythmische Kristallisation des Schwefels versuchen *A. v. Fischer-Treuenfeld*[3]) und *F. Köhler*[4]) zu deuten. *Lüppo-Cramer*[5]) bringt die Trockenränder der photographischen Platten in Beziehung zu den Silberchromatbändern. Einen Gesamtüberblick über die rhythmische Kristallisation gibt *R. E. Liesegang*[6]).

Schichtungen in eingetrockneten Kolloidschichten. *H. Puchner*[7]) erhielt rhythmische Absätze beim Eintrocknen dünner Schichten wässeriger Aufschwemmungen humöser Böden, welche er mit den Silberchromatbändern in Beziehung bringt. *A. Lingelsheim*[8]) verglich damit die in trocknenden Albumin- (usw.) Schichten auftretenden konzentrischen Sprungsysteme. Auch die von *K. Endell*[9]) beobachteten rhythmischen Rosterscheinungen in einem Meteoreisen gehören vielleicht hierhin.

Rhythmische Absätze von Niederschlägen, bei denen Diffusionsvorgänge nicht in Betracht kommen, zeigten sich aus der Suspension eines stark hydratisierten Aluminiumsilikats[10]), aus Tontrübungen[11]), bei der Fällung von verdünnten Gelatinelösungen durch überschichteten Alkohol (*Bradford*).

Rhythmische Fällung aus Dämpfen. NH_4OH- und HCl-Dampf diffundieren in einem langen Glasrohr gegeneinander. Es bilden sich rhythmische Fällungen von NH_4Cl[12]). Ebenso gelingt dies mit NH_4OH und HBr oder HF. Schwefelschichtungen entstehen mit H_2S und Cl_2 oder SO_2 (*A. E. Koenig*). Das wird von einigen in Beziehung gebracht zu metereologischen Phänomenen[13]). —

Das bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf Ameisensäure entstehende Kohlenoxyd kann sich rhythmisch entwickeln (*Findlay* und *King*, 1913). *J. St. Morgan*[14]) wendet darauf die für die Silberchromatbänderungen aufgestellte Uebersättigungstheorie an.

---

[1]) D. E. Tsakalotos u. S. Horsch, Bull. Soc. chim. de France [4] **23**, 16 (1918).
[2]) D. Vorländer u. J. Ernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 521 (1919).
[3]) A. v. Fischer-Treuenfeld, Koll.-Zeitschr. **16**, 109 (1915).
[4]) F. Köhler, Koll.-Zeitschr. **17**, 10 (1915).
[5]) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. **14**, 34 (1914).
[6]) R. E. Liesegang, Naturwissensch. **3**, 500 (1915).
[7]) H. Puchner, Koll.-Zeitschr. **26**, 159 (1920).
[8]) A. Lingelsheim, Arch. f. Entwicklungsmech. **42**, 117 (1916).
[9]) K. Endell, Koll.-Zeitschr. **26**, 215 (1920).
[10]) G. Weißenberger, Koll.-Zeitschr. **29**, 123 (1921).
[11]) P. Ehrenberg, E. Hahn u. O. Nolte, Koll.-Zeitschr. **21**, 1 (1917).
[12]) H. N. Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1187 (1918); A. E. Koenig, Journ. Phys. Chem. **24**, 466 (1920); E. Karrer, Journ. Franklin Inst. **192**, 535 (1921).
[13]) A. Schmauß, Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, II, 811 (1919).
[14]) J. St. Morgan, Journ. Chem. Soc. London **109**, 274 (1916).

XXIII. Strahlungswirkung auf Kolloide.

Nicht zu berücksichtigen sind hier solche, bei welchen sich eine photochemische Zersetzung dazwischen schiebt, obgleich z. B. der bei einem photographischen Verfahren ausgenützte Uebergang von 3-wertigem Fe durch Licht in 2-wertiges mit der dadurch bedingten außerordentlichen Aufweichung der vorher stark gegerbten Gelatine an sich sehr interessant ist. Damit aber scheiden, wenn man sich auf die Zusammenstellung von *H. Stintzing*[1]) stützt, alle früheren Beobachtungen über die Verschiebung des Schwellenwerts der Koagulation durch Radium- oder Lichtbestrahlung (*W. P. Jorissen* und *H. W. Woudstra* 1912, *V. Henri* und *G. Mayer* 1904, *W. B. Hardy* 1903, *L. Michaelis* 1906, *G. Dreyer* und *N. L. Hanssen* 1907, *W. F. Bovie* 1913) für die Betrachtung aus dem gleichen Grunde aus. Ebenso die älteren Beobachtungen über die Kolloidsynthese durch Licht, wie dies auch *H. Nordenson*[2]) betont. Denn überall, z. B. auch bei *Lüppo-Cramer's* Silberhaloidzerstäubung[3]) sollen sich photochemische Prozesse zwischengeschaltet haben. Nach *Stintzing* „liegt kein Anlaß vor, eine besondere direkte und physikalische Wirkung des Lichts auf Kolloide anzunehmen". Auch *K. Schaum* rechnet bei der Einwirkung des Lichts auf Kolloide nicht mit einer physikalischen Wirkung, sondern mit einer chemischen auf das Dispersionsmittel oder auf etwa vorhandene Fremdstoffe, wie Elektrolyte[4]).

Eigenartigerweise ist in den späteren Publikationen diese Frage nach der Zwischenschaltung des Chemischen meist gar nicht aufgeworfen. Allerdings ist dies auch nicht immer leicht. Denn man müßte damit zuerst z. B. die Frage beantworten, ob die Eiweißkoagulation mehr ein rein chemisches oder nur ein kolloidchemisches Phänomen ist.

Eiweißlösungen werden nach den so oft wiederholten Publikationen von *F. Schanz*[5]) durch Licht getrübt. *Schanz* will dadurch nicht nur den Altersstar des Auges erklären, sondern wagt sogar die ganz unhaltbare Behauptung, die Lichtempfindlichkeit der photographischen Platte sei nicht durch das Ag Br, sondern durch die Gelatine bedingt. — Durchdringende Radiumstrahlung (γ- und härtere β-Strahlung) denaturiert nach *A. Fernau* und *W. Pauli*[6]) native Eiweißlösung. Sie wird wie durch Erhitzung geflockt.

Andere organische Kolloide. Die Viskosität einer 0,1 prozentigen Agarlösung bei 35° geht bei viertägiger Radiumbestrahlung fast auf diejenige des Wassers zurück. Die nun stark reduzierende Wirkung auf *Fehling*-Lösung macht eine hydrolytische Spaltung in Galaktose und

---

[1]) H. Stintzing, Kolloidchem. Beih. **6**, 239 (1914).
[2]) H. Nordenson, Kolloidchem. Beih. **7**, 110 (1915).
[3]) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. **17**, 51 (1915); **21**, 28, 154 (1917).
[4]) K. Schaum, Koll.-Zeitschr. **15**, 103 (1914).
[5]) F. Schanz, Arch. f. Ophthal. **103**, 158 (1921); Phot. Korresp. **58**, 8 (1921) usw.
[6]) A. Fernau u. W. Pauli, Koll.-Zeitschr. **20**, 20 (1917).

Arabinose wahrscheinlich. Handelt es sich um eine direkte Wirkung oder ist sie bedingt durch die bei der Radiumbestrahlung von Flüssigkeiten immer zustandekommende H_2O_2-Bildung? *A. Fernau* [1]) neigt auf Grund seiner Bestrahlungsversuche an Zuckerlösungen zur Annahme der direkten Wirkung. — Auch die Viskosität einer radiumbestrahlten 1 prozentigen (lang dialysierten) Gelatinelösung vermindert sich stark [2]). Es ist dabei erstaunlich, daß gerade *Pauli* hier nicht in der sonst gewohnten Weise das Chemische betont. Zur Verwendung kam übrigens eine sehr hohe Strahlungsdosis: 210 mg Radiumbariumsulfat während eines Monats; eine Angabe, die bezüglich Schlußfolgerungen wegen der Radiumtherapie Bedeutung hat. Eine Wirkung auf Lipoidemulsionen war fast nicht zu beobachten. — Durch stille elektrische Entladung hat *W. Loeb* [3]) Stärkelösung ausgeflockt. Schon vorher wird sie wegen Teilchenzusammentritt widerstandsfähiger gegen den Angriff von Diastase.

Anorganische Sole. Das durch Dialyse von Ceriammoniumnitrat gewonnene Cerihydroxydsol erstarrt bei 24 stündiger Bestrahlung mit 220 mg Radiumbariumkarbonat zu einer steifen Gallerte. Ohne Bestrahlung tritt dies auch bei jahrelangem Stehen nicht ein [4]). Dieser Vorgang läßt sich viskosimetrisch verfolgen. Der Viskositätszunahme geht eine Reibungsdepression voraus. Sie wird auf elektrische Entladung der dispersen Teilchen zurückgeführt. Entfernt man das Ra frühzeitig, so ist der Vorgang reversibel. Wahrscheinlich findet hierbei eine Selbstpeptisation statt. Denn die Wiederumwandlung des Gels in ein Sol ist auch dann möglich, wenn man frisches Sol zum Gel zusetzt [5]). — *H. Nordenson*, der bezüglich der Kolloidsynthese nur von zwischengeschalteten photochemischen Vorgängen etwas hatte wissen wollen, leugnet solche bei der koagulierenden Wirkung des Lichts (sowie der Radium- und Röntgenstrahlen) auf Goldsole: „Die disperse Phase — das Gold — erleidet unter dem Einfluß des Lichts keine chemische Umwandlung. Die Wirkung ist somit in bezug auf die disperse Phase eine physikalische." Auch eine chemische Umwandlung des Dispersionsmittels oder von Verunreinigungen komme nicht in Betracht. „Die Wirkung ist bei den verschiedenen Strahlenarten analog. Sie ist von der Ladung der Teilchen unabhängig. Ultraviolette und β-Strahlen wirken beide sowohl auf positive als auf negative Teilchen ein. Der Vorgang kann deswegen weder als eine lichtelektrische Elektronenemission noch durch die Zufuhr gewisser Ladungen erklärt werden. In allen Fällen ist die Lichtkoagulation von einer Verminderung der totalen Ladung des Kolloids begleitet." *Nordenson* neigt zu der Ansicht, daß dies durch Veränderung der Adsorptionsverhältnisse bedingt sei [6]). — *S. W. Young* und *L. W. Pingree* [7])

[1]) A. Fernau, Biochem. Zeitschr. **102**, 246 (1920).
[2]) A. Fernau u. W. Pauli, Koll.-Zeitschr. **30**, 6 (1922).
[3]) W. Loeb, Biochem. Zeitschr. **71**, 479 (1915).
[4]) A. Fernau u. W. Pauli, Biochem. Zeitschr. **70**, 426 (1915).
[5]) A. Fernau u. W. Pauli, Koll.-Zeitschr. **20**, 20 (1917).
[6]) H. Nordenson, Zeitschr. f. physik. Chem. **90**, 603 (1915).
[7]) S. W. Young u. L. W. Pingree, Journ. phys. Chem. **17**, 657 (1914).

fanden einen Einfluß der Belichtung auf die Wanderungsgeschwindigkeit der dispersen Teilchen von $Fe(OH)_3$-, As_2S_3-Solen, Mastix- und Chlorophyll-Emulsionen im Stromgefälle. Wahrscheinlich handele es sich weniger um eine primäre Aenderung des Dispersitätsgrades als um einen Einfluß auf die elektrische Ladung.

Bei diesem immer wiederkehrenden Suchen nach dem Primären und Sekundären ist zu bedenken: Einem Teilchenzusammentritt geht wohl meist etwas anderes voraus. Z. B. eine Entladung. — Diese Entladung kann selber wieder bedingt sein durch eine Verschiebung der Adsorption. Aber auch rückwärts kann man gehen: Adsorptionsänderung kann durch Ladungsänderung bedingt sein. Sogar Adsorptionsrückgang, wie dies *H. Freundlich* gezeigt hat, durch Teilchenzusammentritt. Letzteres wohl besonders dann, wenn die Teilchen, z. B. durch Entladung, sich nahe gekommen sind, und nun die kristallgitterbildenden Kräfte zur Wirksamkeit kommen und aus den Sekundärteilchen Primärteilchen bilden. Was ist hier Anfang, was Ende? Darf man überhaupt diese Trennung machen? Denkt man nicht an das Gespräch zwischen Schiller und Goethe, welche die „so zerstückelte Art, die Natur zu behandeln" tadelten? Darf man schon eine einzige Antwort wagen, ehe die Elektronik alles umfaßt?

Biologische Strahlungswirkungen werden ebenfalls vielfach auf Aenderungen des Dispersitätsgrades zurückzuführen versucht. *Burge*[1]) hat die Theorie aufgestellt, daß ultraviolettes Licht dadurch bakterizid wirkt, daß es eine Koagulation des Plasmas herbeiführt. — *A. Richards*[2]) fand an einigen tierischen Objekten keine Permeabilitätsänderungen durch Röntgenbestrahlung. Er denkt an eine Fermentbeeinflussung. — *Bordin* und *Wetterer* hatten gesagt: Röntgenbestrahlung bewirkt eine Entladung und dadurch Flockung von Biokolloiden. *G. v. Bonin*[3]) wendet sich gegen diese These der primären Entladung, weil Lanthan-Zusatz ganz anders auf Erythrozyten wirke als Röntgenbestrahlung. Für *E. Petry*[4]) ist die biologische Röntgenstrahlenwirkung photochemisch zu deuten.

Strahlenwirkungen in der Mineralogie. Auch hier nur ein streifender Ueberblick: Daß Dispersitätsänderungen der färbenden Bestandteile in Mineralien durch Bestrahlung herbeigeführt werden könnte, wodurch z. B. die Farbe von Edelsteinen sich in Licht oder unter dem Einfluß des Radiums oder der Röntgenstrahlen ändere, hatte schon *C. Doelter* in einer Reihe von Schriften behauptet. U. a. spricht auch *F. Kirchhof* bei Erwähnung einer Angabe von *Bordas,* daß sich die Farbe von Korunden durch Radium geändert habe, davon, daß dies „auf eine Vergrößerung der Kolloidteilchen durch Kondensation oder Koagulation zurückzuführen sei"[5]). — Bei solchen Deutungsversuchen darf man aber nicht vergessen,

---

[1]) Burge, Amer. Journ. Physiol. **38**, 399 (1915); **43**, 429 (1917).
[2]) A. Richards, Amer. Journ. Physiol. **36**, 400 (1915).
[3]) G. v. Bonin, Münch. med. Wochenschr. **68**, 347 (1921); Strahlentherapie **12**, 549 (1921).
[4]) E. Petry, Biochem. Zeitschr. **119**, 23 (1921).
[5]) F. Kirchhof, Koll.-Zeitschr. **22**, 102 (1917).

daß selbst in einer weichen Gelatinegallerte ein unmittelbares Zusammentreten von Kolloidteilchen als solchen ganz ausgeschlossen scheint. Vergrößern sich die Teilchen (z. B. Reifung des AgBr), so erfolgt dies nur durch intermediäre Lösung. (*G. O. Wild* und *R. E. Liesegang*.)

XXIV. Fermente. Kontaktkatalyse.

Einiges darüber wurde bereits im Abschnitt über die Beeinflussung der chemischen Vorgänge in der Adsorptionszone gesagt. *W. D. Bancroft*, der die vorhandene Literatur zusammengetragen hat[1]), legt besonderes Gewicht auf die Adsorption. Man könnte seine Ausführungen zusammenfassen: „Ohne Adsorption keine Kontaktkatalyse." Aber nicht immer sei die erhöhte Konzentration an der Oberfläche die einzige Ursache. Der feste Katalysator bewirke wie ein Lösemittel eine Verschiebung des Gleichgewichts. Er suche jenes System zu bilden, welches er am stärksten adsorbiert. Mit verschiedenen Katalysatoren kann das gleiche System von Stoffen verschiedene Reaktionsprodukte liefern. Weil sie verschieden adsorbiert werden. Auch *H. S. Taylor*[2]) und *E. K. Rideal*[3]) betonen, daß der Kontaktkatalyse Adsorption vorausgehe.

Intermediäre chemische Vorgänge. Bezüglich der H_2O_2-Zersetzung durch kolloides Pt schließt sich *D. A. Mac Innes*[4]) der Theorie von *F. Haber* und *G. Bredig* an, nach welcher sich intermediär ein instabiles Oxyd des Platins bildet. Die aus dieser Theorie zu errechnende Reaktionsgeschwindigkeit stimmt wahrscheinlich deshalb mit der wirklichen nicht vollkommen überein, weil Wasserstoffsuperoxyd auf dem kolloiden Platin adsorbiert wird. Die Geschwindigkeit dieser Adsorption ist wahrscheinlich eine größere als diejenige der Zersetzung. — Daß sich bei der *Bredig*'schen Periodizität der H_2O_2-Zersetzung durch Hg intermediär HgO bilde, bestätigt *G. Lemoine*[5]). Aehnliches nimmt er bei Pt an. Dagegen wirke Kokosnußkohle physikalisch durch Verdichtung von O_2[6]).

Gewissermaßen halbchemisch versuchen andere die Deutung. Nachdem eine Reihe von Versuchen von *F. F. Rupert*[7]) mit metallischen Katalysatoren, welche Beziehungen zwischen dem elektrischen Potential und der Katalyse aufdecken sollten, ergebnislos gewesen waren, fand sich eine Bestätigung der Angabe von *Wigand* (1907): Durch anodische

---

[1]) W. D. Bancroft, Journ. Phys. Chem. **21**, 573, 644 (1917); Trans. Amer. Elektr. Soc. **36**, 139 (1920); Journ. Ind. Engin. Chem. **14**, 326, 444 (1922).
[2]) H. S. Taylor, Trans. Amer. Elektr. Soc. **36**, 149 (1920).
[3]) E. K. Rideal, Trans. Amer. Elektr. Soc. **36**, 195 (1920).
[4]) D. A. Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 878 (1914).
[5]) G. Lemoine, Compt. rend. **162**, 580 (1916).
[6]) G. Lemoine, Compt. rend. **162**, 725 (1916).
[7]) F. F. Rupert, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 402 (1920).

Polarisation kann Pt oder Pd mit kaum mehr als atomdicker O_2-Schicht belegt werden, der die Eigenschaften eines Metalloxyds zukommen. Hierdurch wird die katalytische Wirkung des Metalls auf die Vereinigung von H_2 und O_2 bei gewöhnlicher Temperatur gesteigert. — Halbchemisch ist auch die Definition von *A. Fodor*[1]: „Fermente" sind kolloidbeschaffene Produkte vorderhand pflanzlicher oder tierischer Herkunft, deren Wirkungsgrad von ihrem kolloiden Zustand bedingt wird. Mit ihren Substraten bilden sie unter partieller Preisgabe ihrer Oberflächenenergie Adsorptionsverbindungen, was eine Aktivierung der für die hydrolytische Spaltung nötigen Elemente zur Folge hat.

Vergiftung. Auch hier betont *W. D. Bancroft*[2]) die Bedeutung der Adsorption. War ein anderer Stoff schon adsorbiert oder wird er aus dem Gemisch stärker adsorbiert, so kann dadurch die Kontaktkatalyse verzögert werden. Auch ein Schutzkolloid kann auf diese Weise eventuell mehr schädlich als durch die Dispersitätserhöhung nützlich wirken. Wirkt das Reaktionsprodukt vergiftend auf den Katalysator, so kann die Reaktion vorzeitig zum Stillstand kommen. — *O. Meyrhof*[3]), der die Hemmung der H_2O_2-Zersetzung des kolloiden Pt durch indifferente Narkotika studierte, bevorzugt ebenfalls die Theorie, daß sich Isolationsschichten der Narkotika um die Pt-Teilchen legen, welche eine Berührung des Substrats mit dem Ferment erschweren oder verhindern. Er verwirft die Ansicht von *O. Warburg*[4]), daß die Narkotika dabei durch Verminderung des Dispersitätsgrades wirksam seien. — *J. Boeseken* und *O. B. v. d. Weide* untersuchten die Kinetik der Reduktion von ungesättigten organischen Verbindungen in Gegenwart von kolloidem Pt und Pd. Der zur Messung gelangte Prozeß erweist sich lediglich bedingt durch die Diffusion von H_2 und der zu reduzierenden Substanz durch die den Katalysator umgebende Schicht. Wird diese Schicht für die reagierenden Stoffe undurchlässig, so bedeutet das Vergiftung[5]).

Kolloides Pd wird als Wasserstoffüberträger auf ungesättigte organische Verbindungen und bei der H_2O-Bildung aus $O_2 + H_2$ passiv gemacht durch Amalgamieren. Es wirkt aber dann noch stark katalytisch auf H_2O_2[6]). — Im letzteren Fall wird es sich wohl um eine Katalyse durch Hg handeln.

---

[1]) A. Fodor, Koll.-Zeitschr. **27**, 242 (1920).
[2]) W. D. Bancroft, Journ. Phys. Chem. **21**, 734 (1917); **22**, 22 (1918).
[3]) O. Meyerhof, Pflüger's Arch. **157**, 307 (1914).
[4]) O. Warburg, Ergebn. d. Physiol. **14**, 298 (1914).
[5]) J. Boeseken u. O. B. v. d. Weide, Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**, 260 (1916).
[6]) C. Paal u. W. Hartmann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **51**, 711 (1918).

XXV. Klassische Chemie und Kolloidchemie.

Man darf nicht vergessen, daß es eine Konvention ist, wenn man die Teilchen von 0,1 bis 1 $\mu\mu$ als molekulardisperse bezeichnet, die größeren (bis zum Beginn der mikroskopischen Erkennbarkeit) als kolloide. Für Rinderhämoglobin ist das Molekulargewicht 16500 angegeben worden. Dieses einzelne Molekül im Sinn der klassischen Chemie [während für den Physiker auch ein ganzer Kochsalzkristall ein einziges Molekül sein kann] ist so groß, daß es zu den Kolloiden zählt. Weshalb sollte sich eine Hämoglobinlösung, die also zugleich molekular- und kolloid-dispers ist, prinzipiell anders in allgemein-chemischer Hinsicht verhalten als eine nur molekulardisperse eines Stoffes von kleinerem Molekül?

Stellt man vorübergehend einmal, um Schlagworte prägen zu können, einzelne Forscher einseitiger hin als wie sie es in Wirklichkeit sind, so sind zwei Gruppen zu unterscheiden: Die eine will die Anwendung der klassischen Chemie auch auf jene molekulardispersen Kolloide. Was die zweite Gruppe zu einer teilweise übertriebenen Reaktion gegen die erste reizt, ist wohl teilweise darin begründet, daß man dort ein heimliches Bestreben wittert, auch jeden Zusammentritt durch Adsorption oder Koagulation, der nicht rein chemisch bedingt ist, zu leugnen. So klingt es aus der zweiten Gruppe zuweilen fast so, als bestreite man die Kontinuität des Chemischen; und zwar aus dem Munde der gleichen, die das Kontinuitätsprinzip in der Dispersitätslehre fordern. Dieser Gegensatz ist durchaus nicht zu beklagen. Es ist gut, wenn jede Partei einmal sieht, wie weit sie mit einem einseitigen Prinzip kommt.

Zweierlei tritt ein, wenn man eine geringe Menge HNO_3 zu einer kolloiden Ag-Lösung setzt: Das Ag flockt aus. Dann löst sich eine entsprechende Menge unter $AgNO_3$-Bildung auf. Selten ist die Scheidung zwischen Kolloidchemischem (der Flockung) und rein Chemischem (der Lösung) so klar wie hier. Das erstere kann durch jeden beliebigen Elektrolyten herbeigeführt werden; das zweite nicht. Viel schwieriger ist die Entscheidung schon bei einem Stoff mit so hohem Molekulargewicht und von amphoterer Natur, wie es die Gelatine ist, an der *J. Loeb* seine Untersuchungen ausgeführt hat. Der Berichterstatter, wenn er hier auch nicht Richter, sondern nur Berichter ist, verbirgt nicht seine Sympathie für *Loeb's* chemische Deutung. Und doch muß er *Wo. Ostwald* Recht geben, daß hier Zahlen nicht beweisen. Auch bei der gegenseitigen Ausflockung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide kann man, wie *W. Biltz* gezeigt hat, stöchiometrische Zahlenverhältnisse finden. Diese brauchen aber durchaus nicht auf Chemischem zu beruhen.

Ein näheres Eingehen auf die chemischen Reaktionen derjenigen Stoffe, welche zugleich Kolloide sind, liegt außerhalb des Rahmens dieses Berichts. Neben den in früheren Abschnitten schon erwähnten Gelatinearbeiten von *J. Loeb*, die sich auch auf Kasein und verwandte Stoffe erstrecken, sei nur das Wichtigste angedeutet: *W. Pauli* arbeitet in der Richtung weiter, die auch *E. Jordis* verfolgt hatte: Haben wir es bei den

dispersen Metall-, Hydroxyd- usw. Teilchen der kolloiden Lösungen jemals mit den reinen Stoffen zu tun? Sind die damit verbundenen Stoffe nicht zufällige Verunreinigungen, sondern notwendige Bestandteile? *Pauli* sagt in seinem „Allgemeinen Bauplan der Kolloide“ [1]: Ueberall handelt es sich um Komplexverbindungen. Deshalb ist ohne Alkalizusatz in reinsten (z. B. Pt-) Gefäßen die Herstellung von Edelmetallsolen durch elektrische Zerstäubung nicht ausführbar. Deshalb führt (nach *Nordlund*) weitestgehende mechanische Zerstäubung von reinem Hg nicht zur Solbildung. Bisher hatte man gesagt, in einem Au-Sol erhielten die aus reinem Au bestehenden Teilchen ihre Ladung durch Aussenden von Au-Ionen in die Lösung. Weshalb fällt denn das Gold aus diesen Lösungen bei der Dialyse aus, da es doch hierbei seine Ladung nicht verlieren sollte? Nach *Pauli* hängt an den metallischen Goldteilchen des Sols z. B. ein Mischaureat des ein- und dreiwertigen Goldes, wie dieses übrigens schon in der Theorie des *Cassius*'schen Goldpurpurs von *Berzelius* angenommen worden war. Bei einem Eisenoxydsol, das aus $FeCl_3$ hergestellt wurde, sind die kolloiden Komplexionen $x\,Fe(OH)_3\,y\,Fe^{\cdots}$ und die Anionen Cl anzunehmen [2]. Aehnliche kolloide Komplexionen liegen im Zirkonoxyd und im Aluminiumoxydsol [3] vor. Damit gelangt *W. Pauli* „zu einer allgemeinen Auffassung der Kolloide, welche diese inniger, als es bisher möglich war, der Chemie anschließt“. Der Ausdruck Adsorption wird dabei von ihm und seinen Schülern vermieden. Gleiche Deutungen im Sinn der klassischen Chemie beherrschen die Eiweißarbeiten von *Pauli* und seinen Schülern [4]. Dort heißt es, daß alle Reaktionen von Säuren, Basen und Salzen mit Eiweißkörpern unter die Gesetze der typischen Elektrolyte fallen. Eine Ausnahmestellung für Eiweiß gebe es nicht. Die Kolloidchemie würde bald mit der klassischen Chemie verschmolzen. Ferner die Proteinstudien von *S. P. L. Sörensen* [5], in welchen er sich beklagt, „daß die moderne Kolloidchemie auf die chemische Beschaffenheit der dispersen Phase außerordentlich wenig Rücksicht nimmt“. Nach *Sörensen* ist der Dispersitätsgrad allein nicht imstande, den großen Unterschied unter Suspensions- und Emulsionskolloiden allein zu erklären. Er versucht mit *Ciamician, Bottazzi, Höber* diesen Unterschied auf einen verschiedenen Grad von Reaktionsfähigkeit der dispersen Phase mit dem Dispersionsmittel zurückzuführen. Zwar reagiere Albumin so wie die Suspensionskolloide kapillarchemisch mit dem Dispersionsmittel, aber bei diesem typischen Emulsionskolloid sei die eigentlich chemische Wirkung eine erheblich überwiegende.

L. Asher [6] bemerkt zu der auffallenden Tatsache, daß *W. Nernst* in der neuen Auflage seiner „Theoretischen Chemie“ (8. bis 10. Auflage,

---

[1] W. Pauli, Koll.-Zeitschr. **28**, 49 (1921).
[2] W. Pauli u. J. Matula, Koll.-Zeitschr. **21**, 49 (1917).
[3] M. Adolf u. W. Pauli, Koll.-Zeitschr. **29**, 173, 281 (1921).
[4] W. Pauli, Biochem. Zeitschr. **70**, 368, 489 (1915); **80**, 187 (1917); **99**, 219 (1919); **104**, 175 (1920).
[5] S. P. L. Sörensen, Zeitschr. f. physiol. Chem. **103**, 1, 15, 104, 211, 267 (1918); **106**, 1 (1917).
[6] L. Asher, Naturwiss. **10**, 193 (1922).

Stuttgart 1921, F. Encke) nur 11 Seiten der Kolloidchemie widmet: „Die *Nernst*'sche, ganz auf das Dynamische gerichtete Betrachtungsweise bedingt, daß Tatbestände, die sonst in der Kolloidchemie besprochen werden, unter die Gesichtspunkte der Lehre von der chemischen Kinetik und der Thermochemie eingereiht werden. Vielleicht wird auch zurzeit in der Biologie die allgemeine Kolloidchemie zu hoch bewertet. Spezifität im Aufbau gehört zu den auszeichnenden Eigenschaften des Lebendigen, eine Spezifität, welche notwendigerweise in einer allgemeinen Kolloidchemie verwirklicht werden muß."

Humus-Problem. Für *S. Odén* ist die Huminsäure ein chemisch definierter Stoff[1]). Auch auf dem Gebiet der vielfach bearbeiteten Zeolithe ist die Entscheidung noch nicht gefallen. Diese und ähnliche Probleme hat *P. Ehrenberg* in seinem Lehrbuch „Die Bodenkolloide" (2. Auflage, Dresden 1918) in neutraler Weise sowohl von der chemischen wie von der kolloidchemischen Seite beleuchtet.

Chemische Umsetzung zwischen zwei Kolloiden. Mit der Möglichkeit, daß es sich um eine unmittelbare (chemische) Reaktion zwischen den Mizellen handelt, spielen *H. Freundlich* und *A. Nathansohn* bei der Beobachtung, daß aus S-Sol und gleich geladenem Ag-Sol ein stark farbenwechselndes Sol entstand. Sie vergleichen es mit den Photochloriden des Silbers [bei welchen *Lüppo-Cramer* u. a. nicht an eine chemische Verbindung, sondern an eine Adsorption denken]. Trotzdem gaben sie ihr auch die Bezeichnung Silbersulfidsol, womit sie eine chemische Reaktion behaupten. Daß dieselben durch Verunreinigung entstehen, halten sie für unwahrscheinlich[2]). In einer vorangegangenen Arbeit über die Lichtempfindlichkeit des As_2O_8-Sols hatten sie jedoch angenommen, daß S-Sol seine Beständigkeit einem Gehalt an Pentathionsäure verdanke[3]).

Modifikationsänderungen. Man steht nicht mehr allgemein der ursprünglichen Auffassung *C. Leas* vom kolloiden Silber so ablehnend gegenüber wie ehemals. — Die Tatsache, daß gefälltes Chromoxyd beim schnellen Erhitzen auf 540° plötzlich um 50 bis 100° heißer wird, und zu glühen beginnt, hatte *L. Wöhler* (1912) auf einen Zusammentritt der dispersen Teile und die dadurch bedingte Oberflächenverkleinerung zurückgeführt. *W. G. Mixter*[4]) versucht dagegen wieder die Erklärung anzuwenden, welche der Entdecker der Erscheinung *J. Berzelius* (1812) vorgetragen hatte. Es soll sich um den Uebergang in eine andere Modifikation handeln. Beide sollen sich durch ihre Bildungswärme unterscheiden.

Eine chemische Deutung der Adsorption wurde schon bei der Besprechung von *L. Michaelis* erwähnt. Auch *J. Langmuir*[5]) versucht eine Erklärung durch primäre oder sekundäre Valenzkräfte. Deshalb durfte die Adsorptionsschicht eines Gases auf einem festen Körper nicht dicker

[1]) S. Odén, Kolloidchem. Beih. **11**, 75 (1919).
[2]) Koll.-Zeitschr. **29**, 16 (1921).
[3]) Koll.-Zeitschr. **28**, 259 (1921).
[4]) W. G. Mixter, Amer. Journ. Science [4] **39**, 295 (1915).
[5]) J. Langmuir, Journ. Amer. Soc. **40**, 1361 (1918).

als diejenige eines Moleküls werden. Beobachtet man mehr, so handelt es sich nicht mehr um eigentliche Adsorptionen. Das Mehr kommt dann dadurch zustande, daß der Körper porös war und man die wirksame innere Oberfläche nicht berücksichtigte. Oder dadurch, daß annähernd gesättigte Dämpfe benutzt wurden. Bei diesen können nämlich Kondensationen in den Kapillarräumen irreführend wirken. Oder es handelt sich nicht um eine echte Adsorption, sondern um einen Lösungsvorgang. Bei sehr geringen Drucken und Zimmertemperatur ist Glas und Glimmer kaum zu 1 Proz. mit einer einfachen Molekularschicht bedeckt. Erniedrigung der Temperatur und Erhöhung des Drucks fördern die Adsorption. Die vollkommene Bedeckung mit einer molekularen Schicht wird aber nicht erreicht. Eine glatte Platinfläche adsorbierte selbst bei —183° noch keine Gase. Durch Vorbehandlung mit einem Gemisch von H_2 und O_2 bei minderem Druck konnte sie aber zu einer Adsorption von O_2, H_2 und CO geeignet gemacht werden. Im günstigsten Falle wurde hier die Adsorption einer molekularen Schicht erreicht.

Homochemische Verbindungen nennt *P. P. v. Weimarn*[1]) solche, bei welchen sich eine Verwandtschaft zwischen gleichartigen Atomen offenbarte. So gehören z. B. die chemisch homogenen Kristalle dazu. Unter gewissen Bedingungen gibt jeder Stoff mit jedem andern Stoff, der mit dem ersteren gemeinsame Atome oder Atomgruppen hat, homochemische Verbindungen. So z. B. $BaSO_4$ mit anderen Ba-Verbindungen oder anderen Sulfaten. Diese Auffassung „scheint besonders geeignet, den Zwischenraum zwischen den sogenannten echten chemischen und den Adsorptionsverbindungen zu füllen". „Die unendlichen Diskussionen zwischen den Anhängern der chemischen und der physikalischen Theorien müssen von dem hier entwickelten Standpunkt als bedeutungslos betrachtet werden." *v. Weimarn* wendet sich gegen *G. Malfitano*, *W. Pauli* u. a., welche sich bemühen, die Stabilität kolloider Lösungen ausschließlich durch die Einwirkung von Ionen auf die im Dispersionsmittel sich bildenden unlöslichen Stoffe zu erklären, wobei diese Einwirkung sich in der Bildung komplexer Mizell-Ionen kundgibt. „Man kann sich nicht genügend wundern, daß einige Kolloidchemiker folgendes nicht einsehen können: Ebenso wie das echte Lösen nicht hervorgerufen wird durch Ionen, wohl aber begleitet werden kann durch Erscheinungen, die man als Ionisation oder elektrolytische Dissoziation bezeichnet, vielmehr ein Resultat der gegenseitigen Einwirkung des Lösungsmittels und der sich lösenden Substanz ist, genau ebenso hängt auch das kolloide Lösen von der gegenseitigen Einwirkung vom Dispersionsmittel und disperser Phase ab; eine Einwirkung, die im speziellen Fall von sogen. Ionenreaktionen begleitet sein können." Beim Fehlen solcher Einwirkungen lassen sich nur äußerst dünne Sole von geringer Stabilität herstellen. Um größere Konzentrationen solcher praktisch „echt" unlöslicher Stoffe zu erhalten, muß man einen zum Dispersionsmittel aktiven Dispersor zusetzen. Dies bezeichnet *v. Weimarn* als dispersoiden Parasitismus.

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. **28**, 97 (1921).

NAMEN-REGISTER

Adams, E. Q. 30
Amberger, C. 7
Anderson, J. S. 69
Arnold, R. 57
Aronheim, G. 47
Asher, L. 89
Astfalk, R. 8
Auerbach, R. 17, 57

Bach, N. 16
Bachmann, W. 14, 69, 75
Bär, R. 44
Balbiano, L. 8
Bancroft, W. D. 3, 27, 52, 57, 86, 87
Barab, J. 76
Bardt, A. 29
Barger, G. 27
Barladean, A. G. 30
Barratt, W. 14
Bartell, F. E. 49
Bartlett, W. J. 27
Bary, P. 9
Bauer, H. 78
Baur, E. 13
Bayliss, W. M. 31
Beans, H. T. 4
Bechhold, H. 16, 24, 78
Beck, G. 19
Becker, F. 5
Beijerink 59
Bell, G. C. 81
Benedicks, C. 3
Berczeller, L. 27, 30, 31, 54, 57
Bergholm 11
Bernstein, J. 49
Bertarelli, E. 76
Bethe, A. 41, 48
Beutner, R. 26, 27, 45, 47
Bhatnagar, S. S. 68
Bigelow, G. L. 76
Biltz, W. 11, 27, 38, 88
Bishop, E. 36
Bjercke, A. 29
Björnstahl 11
Bloor, W. R. 16
Boer, J. H. de. 9, 58
Börjeson, G. 62
Boeseken, J. 87
Böttcher, M. 57
Bohart, G. S. 30
Bohr 1
Bonin, G. v. 85
Borsmann, M. R. 20
Bordin 85
Borkowsky, D. 43
Born, M. 21, 43
Borowikow, G. A. 74
Bottazzi 89
Bovie, W. F. 83
Bradford, S. C. 14, 81, 82
Brann, A. 60
Brandting, G. 56
Bredig, G. 3, 5, 43, 56, 86
Bresciani, M. 57
Brewster, J. F. 31
Briggs, J. F. 59
— T. R. 27, 64, 66
Brinkmann, R. 53
Brown, F. E. 53
— W. 76
Brunjes, G. 58
Bubanovic, F. 77, 78
Büchner, E. H. 22, 74
Burge 85
Burton, E. F. 36, 81
Bütschli, O. 69

Carleton, P. W. 16
Chapin, R. 29
Chatterji, N. G. 58
Christiansen, C. 46
Chwala, A. 3
Ciamician. 89
Cingolani, M. 60
Clark, G. L. 33
Clowes, G. H. A. 66, 67
Coehn, A. 15, 41, 45, 46
Cope, W. C. 20
Cotton 41
Creighton, H. J. M. 79
Cremer 48
Cybulski 43

Dam, E. van 53
Davies, E. C. H. 33
— H. S. 79

Debye, P. 9, 10, 69
Deiss, E. 68
Dhar, N. R. 58
Dietrich, W. 54
Disselhorst, H. 11
Ditte, A. 11
Doelter, C. 85
Donau, J. 6
Donnan, F. G. 23, 49, 50, 65
Dorschewski, A. 29
Dreaper, W. P. 60, 80
Dreyer, G. 83
Duclaux, J. 57, 78
Duin, C. F. van 28
Dumanski 42

Eastlack, H. E. 4
Ehlers, G. 4
Ehrenberg, P. 82, 90
Ehrenhaft, F. 10, 18, 44, 51
Einstein, A. 21, 44, 51
Eitel, W. 50, 51
Elliot, F. A. 62
Ellis, R. 41, 43, 64, 66
Endell, K. 39, 82
Engeroff, F. 6
Engler 28
Eötvös 52
Ernst, J. 82
Eschbaum, F. 53
Eskuchen 62
Euler, H. v. 56
Ewing, W. W. 52

Fall, P. H. 57, 68
Faust, O. 20
Feigl, F. 28
Fernau, A. 56, 64, 83, 84
Fichter, F. 44
Findlay, A. 60, 82
Finklestein 32
Fischer, M. H. 2, 17, 21, 66, 67, 71, 73, 74
Fischer-Treuenfeld, A. v. 82
Flade 69
Fodor, A. 87
Fortune, A. B. D. 36
Foster, W. 42, 79
Franken, J. 46
Free, E. E. 59
Freundlich, H. 11, 12, 13, 14, 25, 29, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 42, 48, 49, 60, 80, 81, 85, 90
Freyer, W. 8
Fricke, R. 51
Friedrich, H. 29
— W. 56
Fürth, O. v. 77, 78
— R. 17, 34

Galecki, A. 37, 41
Gann, J. A. 21, 36
Ganz, R. 10
Garrand, J. D. 44
Gerlach, W. 51
Georgievics, G. v. 27
Geppert, J. 32
Gildemeister, M. 70
Girard 49
Given, G. 57
Glówczynski, Z. 57
Goodwin, J. 42
Gróh, J. 59
Groll, J. T. 56
Grube, G. 61
Guggenheim, M. 31
Gutbier, A. 6, 7, 8, 58, 63
Gyemant, A. 49
Gyulay, J. v. 68

Haber, F. 1, 25, 86
Haehn, H. 17
Hagenbach. 79
Hahn, E. 82
— F. V. v. 6, 17, 37
Hall jr., C. H. 30
Haller, R. 20, 27, 68
Hamburger, L. 4, 40, 55
Handovsky, H. 40, 73
Hanssen, N. L. 83
Hantzsch, A. 19
Hardy, W. B. 14, 21, 35, 43, 83
Harkins, W. D. 1, 28, 33, 34, 38, 46, 52, 53
Harred, H. S. 32
Harrison, W. 46
Hartmann, W. 8, 87
Hartwagner, F. 7
Hase, E. 12, 60
Hassler, J. H. 31
Hatschek, E. 14, 21, 23, 63, 65, 67, 70, 79, 80, 81
Heilbronn, A. L. 23
Heilbronner, A. 64
Hekma, E. 69
Henry, V. 27, 73, 83
Herbst, H. 29
Herz, W. 52
Herzog, O. R. 70
Herschel, W. H. 20
Herzfeld, E. 27, 55, 56
Hess, L. 9
— W. R. 13, 22, 23
Hetényi, St. 30, 31
Heubner, W. 54
Heublein, O. 80, 81
Hevesy, G. v. 42, 57
Hiege, K. 6, 62
Höber, R. 73, 89

Hofmann, F. B. 65
— K. A. 8
Hofmeister 20, 72, 74
Hollande, A. Ch. 7
Holmes, H. N. 57, 64, 68, 79, 80, 82
Hooker, O. 17, 67, 73
Horsch, S. 82
Horst, F. 30
Howell, O. R. 60
Huber, J. 63
Hüfner 79
Hulett, G. A. 28
Humphrey, E. 23

Isgarischew, N. 60

Jaeger, F. M. 9, 58
Janke, W. 70
Joachimoglu, G. 30
Johnston, J. 24
Jonge, J. A. de 56
Jordis, E. 88
Jorissen, W. P. 83

Kämpfer, H. 32, 33
Kahn, K. D. 62
Kammann 68
Kangro, W. 15
Karrer, E. 82
Katz, J. R. 14, 70
Keim 68
Keller, R. 41, 45
Keyes 32
Kimura, M. 4, 5
King, H. H. 34, 82
Kirchhof, F. 17, 85
Klein, P. 15, 38
Kleinmann, H. 16
Klemp, G. 68
Klinger, R. 27, 55, 56
Knaffl-Lenz, E. 6
Knoevenagel, E. 73
Kober, Ph. A. 16
Kobert, R. 30
Köhler, F. 64, 79, 82
Koenig, A. E. 82
König, W. 11
Kohlschütter, V. 3, 4, 5, 9, 10, 13, 40, 55, 59, 61, 64
Kolthoff, J. M. 30
Kossel, W. 25
Kowalewsky, R. 42
Kraus, W. 24
Krogh, A. 79
Kruyt, H. R. 11, 28
Kühn, C. 40
Küster, E. 81
Küzel 3
Kuhn, A. 71, 72
— E. 63
Kyropoulos 69

Lachs, H. 32
Lamb, A. B. 16
Lange, C. 20, 62
Langmuir, J. 1, 4, 28, 32, 33, 46, 90
Laski, G. 18
Laue, v. 9, 70
Laughlin, G. F. 80
Lea, C. 6, 90
Le Blanc 15
Lecomte du Nouy 53
Lehmann, O. 2, 10, 14
Lemoine, G. 86
Lenard, P. 46
Lenk, E. 63, 73
Leonhardt, W. 38
Lepin, L. 33
Lertes, P. 21
Lichtwitz, L. 63
Lifschitz, J. 17, 18, 19
Lindemann, J. 38
Lindner, 37, 38
Lingelsheim, A. 82
Lloyd, D. J. 14
Loeb, J. 1, 20, 23, 26, 35, 36, 43, 44, 48, 49, 50, 64, 71, 72, 73, 75, 88
— L. B. 28
— R. F. 64
— W. 84
Lórant, O. 52
Lorenz, R. 4, 39, 44, 50, 51
Lottermoser, A. 3, 62
Lowry, H. H. 28
Lucas, R. 24
Luchsinger, F. 44
Lüers, H. 20, 21, 74
Lüppo-Cramer 6, 7, 39, 58, 60, 61, 82, 83, 90
Lundelius, E. F. 32

Mac Innes, D. A. 86
Mac Kenzie, M. R. 80
Mac Lewic, W. C. 65
Mc Laughlin, G. D. 72
Mac Michael 20, 21
Magasanik, L. 31
Majorana, Q. 11
Malarski, T. 47
Malfitano, G. 91
Marc, R. 27
Matula, J. 42
Mayer, G. 83
Mayerhof, O. 87
Mazzucchelli, A. 9
Mecklenburg, W. 11, 12, 15, 16, 26

Merck, E. 29
Meyer, E. 51
— J. 9
Mayerhöf, O. 39
Michaelis, L. 1, 14, 25, 29, 31, 35, 36, 83, 90
Middleton, E. B. 36, 37
Mie, G. 10, 17
Millikan, R. A. 44
Mixter, W. G. 90
Moeller, W. 79, 80
Moore, W. C. 66
Morgan, J. L. R. 53
— J. St. 82
Mouton 41
Mozenthal, de 78
Müller, E. 61
Mukhopadhyaya, D. 3, 35
Munder, K. 23
Murray, H. D. 37

Nagel, C. F. 57
Nasini, R. 57
Nathanson, A. 90
Navassart, E. 14, 18
Neidle, M. 76
Nernst, W. 89, 90
Neuberg, C. 29
Neubert, J. K. 57
Neuschloss, S. M. 63
Newman, F. 68
Nolte, O. 82
Nordlund, J. 4, 7, 37, 44
Nordenson, H. 5, 42, 83, 84

Odén, S. 12, 15, 36, 37, 90
Ohlon, E. 12
Okaya 80
Oryng, T. 27
Osterhout, W. J. V. 73
Ostwald, Wa. 8, 67
— Wi. 14, 22, 38, 39, 40, 56, 81
— Wo. 2, 3, 5, 9, 10, 14, 15, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 26, 34, 36, 40, 43, 44, 45, 55, 57, 59, 69, 71, 72, 73, 74, 75, 78, 88
Othmer, P. 80

Paal, C. 8, 58, 87
Palme, H. 31
Paneth 26
Pape, G. 37
Parsons, L. W. 67
Pary, P. 9
Paternó, E. 60
Patterson 30
Pattison 8
Pauli, Wo. 1, 14, 20, 42, 56, 64, 69, 70, 74, 83, 84, 88, 89, 91
Perrin, J. 47, 49, 50
Peskow, N. 17
Petry, E. 85
Pickering, S. V. 65
Picton 37, 38
Piesch, H. 78
Pihlblad, N. 3, 19
Pingree, L. W. 84
Plauson 3
Pockels, A. 52
Pogány 10
Polanyi, M. 33, 42
Popesco, J. 52
Porter, A. W. 46
Powis, F. 9, 12, 37, 42, 43, 54, 66
Prandtl, W. 9
Prausnitz, P. H. 48, 76
Prelinger, H. H. 80
Pribram, E. 6
Procter, H. R. 14, 69, 72
Puchner, H. 24, 82

Quincke, R. 41, 65

Raffo, M. 8
Raices, W. O. 31
Rathsburg, H. 40
Rayleigh 15, 81
Reinders, W. 11
Reitstötter, J. 6, 7, 62
Renner, A. 63
Rettig, F. 61
Reuss, V. 61
Richards, A. 85
Rickenbacher, W. 43
Rideal, E. K. 86
Riedel, J. D. 9
Rietz, H. 43
Rindfuss, R. E. 68
Rinne, F. 13
Ritzel, A. 32
Rhumbler, L. 53
Robertson, T. B. 67, 68
Robinson, C. S. 76
Röntgen, W. C. 53
Rona, P. 25, 29, 31, 35, 38, 57
Rossi, G. 8
Rothlin, E. 22, 23
Rothmund, V. 5
Rues, R. 42
Rupert, F. F. 86
Rutherford 1

Sabbatani, L. 8
Sallinger, H. 39
Samec, M. 27
Sandberg, M. 29
Scala, A. 5
Schade, H. 44

Schanz, F. 83
Schaum, K. 83
Scherrer, P. 10, 14, 69
Schidlof 52
Schilow, N. 33
Schmauss, A. 11, 82
Schmidt, H. 24
Schmidt-Walther, D. 32
Schneider, M. 21, 74
Schoucroux, F. 47
Schroeder, v. 74
Schulze, A. 16
— G. 48
— H. 35, 38
Schwerin, v. 48, 58
Searle 53
Seeliger, R. 46
Sekera, F. 15, 57, 61, 80, 81
Seymour-Jones, F. L. 72
Sheppard, S. E. 17, 39, 62
Sherrick, J. L. 37
Shreve, E. B. 74
Siedentopf 4
Sieverts, A. 61
Simpson 46
Singewald, J. T. 24
Smoluchowski, M. v. 15, 34, 35, 45, 50, 56, 65
Sommerfeld 1
Sörensen, S. P. L. 89
Somogyi, R. 53, 54
Spaar, E. B. 62
Spiro, K. 63, 66
Spring, W. 15
Stäger, H. 40
Stansfield, J. 79
Starling, W. W. 27
Stearn, A. E. 47
Steigmann, A. 6, 41
Steyer, H. 8
Stiegler, A. 42
Stiles, W. 77
Stintzing, H. 83
Stocker, H. 52
Stoeckle 52
Strutt, J. R. 15
Stübel, H. 69
Svedberg, The. 3, 4, 14, 16, 21, 38, 39, 41, 50
Szent-Györgyi, A. v. 41, 47

Takayasu, N. 7
Tammann, G. 13, 55
Targowski 52
Taylor, H. S. 86
Thomas, A. W. 44
Thorne, P. C. L. 8, 30
Tieri, L. 11
Tillmans, J. 80, 81
Timénez-Diaz, C. 36
Tolman, R. C. 47
Toropoff, Th. 48
Townsend, J. S. 5
Traube, J. 7, 15, 53, 54, 64, 80
— -Mengarini, M. 5
Trivelli, A. P. H. 39
Trouton 52
Tsakalotos, D. E. 82
Tschumanow, S. 8

Vageler, P. 53
Voigt, K. 17
Voigt, W. 13, 14
Vorländer, D. 13, 14, 82
Vita, D. 9

Wagner, K. L. 42
Walden, P. 45
Walpole, G. S. 12, 59
Walter, W. 30
Walton, J. H. 60
Warburg, O. 29, 87
Weaver, E. R. 16
Weber, F. 23
Wedekind 3
Wegelin, O. 3, 76
Weide, O. B. v. d. 87
Weidrum, W. B. 16
Weil, A. 73
Weimarn, P. P. v. 3, 5, 6, 10, 69, 91
Weiser, H. B. 36, 37
Weissenberger, G. 5, 13, 14, 82
Werner 1
Westgren, A. 15, 42, 44, 50, 62
Wetterer 85
Wickender, L. 31
Wiechowski, W. 30, 58
Wiegner, G. 18, 20, 31
Wigand 86
Wijnberg 31
Wild, G. O. 86
Williams, A. M. 80
Wilson, O. G. 67
Windisch, W. 54
Wintgen, R. 18
Wippelmann, W. 61
Withehead, W. L. 24
Witzeman, E. J. 40
Wöhler, L. 90
Wolff, L. K. 74
Wollman, E. 78
Wolski, P. 15, 78
Woudstra, H. 56, 83

Young, S. W. 84

Zerban, F. W. 29
Ziegler, J. 78
Zsigmondy, R. 3, 5, 6, 11, 12, 14, 26, 34, 35, 48, 54, 56, 59, 60, 62, 69, 75

SACH-REGISTER

(Dasselbe wurde mehr dem Sinn als dem Wort nach angelegt. Es deckt vielfach Zusammenhänge auf, die bei der Kürze des Textes nicht angedeutet werden konnten.)

Abnorme Osmose 48
Abstoßende Kräfte 50
Adsorption 1, 8, 25—34, 35, 37, 38, 41, 42, 46, 52, 63, 65, 70, 71, 73, 84, 91
— Einfluß von Zusätzen 31, 63
— und Einlagerung ins Kristallgitter 26, 85
Adsorptionsmessung 30
— -rückgang 12, 27, 35, 37, 40, 42, 85
— -theorie, chemische 25, 28, 52, 90
— -verbindungen 25, 27, 30, 32, 58, 90, 91
— -verdrängung 32, 49, 63
Agar 49, 77, 83
Aggregatzustand 10
Akklimatisation 37
Aluminiumhydroxyd 21, 22, 38, 89
Aleuron 73, 74
Altern der Sole usw. 1, 11, 12, 19, 39, 40, 42, 55, 64, 74
Amorphe Struktur 70
Amphoteres Adsorptionsvermögen der Kohle 25
Analyse, Benutzung der Oberflächenspannung 53
Antagonismus bei Ionen 36, 63, 66, 73
— bei niederer und höherer Konzentration 64, 67
Arsenige Säure 27, 90
Austauschadsorption 26, 29
Autopeptisation 55, 84
Azetylzellulose 73, 76

Balloelektrizität 46
Bariumsulfat 26, 27, 38, 40, 60, 91
Baueritisierung 13
Benetzung 32, 52
Bioelektrische Ströme 48
Blutkörperchen 12
Blutviskosität 23
Bodenausblühungen 24
Bromsilber 12, 16, 39, 55, 57, 58, 73, 83, 86
Brown'sche Bewegung 14, 18, 24, 34, 41, 44, 50—52

Carcolid 30
Chromoxyd-Erglühen 90

Dämpfe 82
Denaturierung 58
Dialyse 9, 68, 76
Dichte der kolloiden Teilchen 10, 18, 44, 45, 51
Dicke der adsorbierten Schicht 28, 32, 34, 90
Dielektrizitätskonstante 38, 45
Diffusion in Gallerten 42, 50, 57, 60, 76, 77—82
Diffusionspotential 43, 50
Dipol-Effekt 21, 43
Dispergatoren 3, 7, 91
Dispersität (vgl. Größe kolloider Teilchen)
Dispersoider Parasitismus 91
Dissoziation 91
Donnan-Gleichgewicht 49, 75
Doppelbrechung 11
Doppelschicht, elektrische 50
Drehungsvermögen 18

Eisengehalt der Adsorptionskohle 29
Eisenhydroxyd 9, 11, 26, 27, 38, 40, 42, 47, 66, 76, 79, 89
Elastizität 70
Elektrische Doppelschicht 1, 45, 46, 65

Elektrisches Elementarquantum 44
Elektrische Ladung 38, 40—50, 65, 84
— Zerstäubung 4, 18, 55
Elektrolyse 60
Elektrolytempfindlichkeit 12, 16, 36
Elektronik 1, 5, 20, 25, 33, 46
Elektropolarität 25
Elektroosmose 48, 49, 61
Elektrothermische Kolloidbildung 4
Emulgatoren 66, 67
Emulsionen 65—68
Emulsionsumschlag 66, 67
Entglasung 13, 40, 55
Entquellung 74, 82
Entwicklung, photographische 7, 13

Farbe der Einzelteilchen 17
Farbe-Dispersitätsgrad-Regel 17
Farbstoffe 7, 12, 14, 27, 30, 33, 41, 63, 78
Fermente 56, 63, 85, 86—87
Filtration 47
Fl.-Fl.-Theorie der Sole 10
Flockung durch Nichtelektrolyte 38
— durch Schutzkolloide 12, 64
— gegenseitige von Kolloiden 9, 38, 88
Flotation 33, 53
Formen des Dispersen 9—15, 17
Fraktionierte Fällung 37

Gallerten 14, 39, 48, 56, 64, 68—70, 79
Gallert-Struktur 14
Gase 60, 70, 79, 91
Gelatine 12, 14, 17, 18, 22, 23, 37, 44, 45, 48, 49, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 70, 71, 73, 74, 75, 79, 84
Gefrierpunkt 60
Gewitter 46
Gibbs-Effekt 43, 54
Gifte 64, 87
Gips 20
Gold 5, 6, 10, 16, 17, 18, 34, 40, 41, 55, 60, 62, 69, 79, 84
Goldzahl 5, 20, 62
Graphitsäure 8
Grenzflächenspannung 52, 65
Größe kolloider Teilchen 12, 14, 16, 17, 18, 19, 39, 40, 54, 75, 78

Haftdruck-Theorie 54
Harkins-Theorem 1, 28, 33, 34, 38, 46
Harze „kolloide" 3
Heterogenität 9
Himmelsblau 15
Homochemische Verbindungen 91
Homogenität 9, 69
Humus 90
Hydratation 71, 73
Hydrolyse 6, 71, 73

Indikatoren 19
Innenschrumpfung 74
Invasionsfaktor 78
Ionenbeweglichkeit 51
Ionensynergismus 36
Isoelektrischer Punkt 43, 48, 49, 71
Intermediäre chemische Reaktionen 28, 83, 84, 86, 87, 88, 91

Jodstärke 27, 31

Kaolin 49
Kapillaraktivität 53
Kapillarität 24
Kapillarometer 53
Kasein 66, 70
Katalyse 28, 30, 56, 86
Kataphorese 41, 85
Kautschuk 76, 78
Keiminaktivierung 6, 63, 80
— -wirkungen 5, 6, 37, 61—63
Kieselringe 74
— -säure 6, 10, 16, 26, 27, 58, 66, 69, 74, 79
Koagel 14
Koagulation 12, 34—40, 51, 54, 80, 83, 88
Koagulation durch Schutzkolloide 59
Koagulationskonzentration 43
Kohle 25, 28—33, 49, 76
— „flüssige" 3
— kolloide 8
Kollodiummembran 15, 75
Kolloidmühle 3
Komplexverbindungen 4, 89, 91
Kondensation 4, 13, 55
Kongorot 19
Kongorubin 19, 36, 59
Konzentrationsketten 48
— -schwankungen 50
Kristalle, flüssige 2, 10, 13
Kristallgitter 10, 11, 26, 69, 86
Kristallisation, rhythmische 81
Kristallisationshemmung 6, 63
Kristallinwerden (makro) von Kolloiden 11, 12, 14

Ladung und Kapillarwirkung 44, 47
— und Quellung 72
— und Stabilität 9, 38, 89
Leitfähigkeit 35, 37, 40, 42, 68

Lezithin 63, 73, 84
Lichtbrechung 18
— wirkungen 5, 7, 39, 81, 83—86
Lösung (Begriff des Wortes) 54, 91
— intermediäre 55, 81, 86
Löslichkeit und Dispersitätsgrad 57
Lysalbinsäure 7

Magnet-Wirkung 11
Mechanische Kolloidsynthese 3, 7, 11, 89
Mehl 74
Membranen 47, 55, 74—75
— pulverförmige 49, 75
Metalle, kolloide 3—9, 89
Metallnebel 4, 39
— niederschläge, galvanische 60
Milch 55
Mizellen 12
Modifikationsänderungen 4, 13, 63, 90
Molekularattraktion 2, 51
Molekular-Trübung 15
Molekülketten 11, 13, 14
Multirotation 18

Narkotika 23, 39, 64, 87
Nebel 5, 15
Negative Osmose 48
Nephelometer 16

Oberflächenaktivität 25, 38
— -moleküle, gerichtet Vgl. Harkins-theorem
Oberflächenspannung 26, 31, 38, 40, 52—54, 63, 65
Oel-Emulsionen 12, 21, 27, 43, 54, 65, 67
— -Emulsion, Zerstörung 3, 64, 68
Opazitätszahl 17
Optische Leere 15
Osmotischer Druck 48, 75, 78
Ostwald-Reifung 7, 38, 39, 40
Organismen 54, 60, 64, 73, 74, 79, 90
Oxydationsbeschleunigung durch Kohle 29

Peptisation 12, 54—58, 71
Periodische Erscheinungen 56, 61, 74, 79—82, 86
Pickering-Emulsionen 65
Platin 28, 38, 56, 59, 87, 91
Poisseuille-Gesetz 22
Polydispersität 14, 37
Primärteilchen 11, 12
Primärteilchen, Entstehung aus Sekundärteilchen 55, 57, 85
Protalbinsäure 7
Proteine 7, 23, 40, 41, 42, 47, 49, 57, 62, 67, 70, 78, 89
Protein-Fällung 26, 27, 83
Protoplasma 23, 64, 67, 74, 85
Pseudomorphosen 13
Pyrogallol-Oxydationsprodukt 8

Quecksilber 4, 7, 52, 79, 89
Quellung 20, 45, 47, 49, 59, 63, 70—75
Quellungsdruck 71
Quellung und Wertigkeit 37

Radiumelemente 26, 32
— strahlung 5, 56, 64, 83, 86
Randwinkel 52
Rauch 50
Raumerfüllung 61
Reaktionsbeschleunigung in der Adsorptionszone 27
— -verzögerung durch Schutzkolloide 59
— — in der Adsorptionszone 27, 87, 91
Reaktion zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel 89, 91
Restformen 12
Reversible Koagulation 12, 55, 59, 74
Rhythmische Fällungen 63, 79—82
Richtung der Oberflächenmoleküle (vgl. Harkins-Theorem)
Röntgenstrahlung 5, 56, 83—86
— -untersuchung der Kolloide 69

Salpeterlagerstätten 24
Schaum, koagulierende Wirkung 7
Schröder'sches Paradoxon 74
Schutzkolloide 7, 12, 19, 35, 39, 58—61, 65
Schwefel 3, 9, 10, 11, 12, 17, 80, 82, 90
Sedimentationsgeschwindigkeit 14, 18, 36, 51
Seife 32, 66, 67, 69, 78
Seifenlamelle 43
Sekundärteilchen 11, 17, 35, 39, 54, 56
Selen 9, 10, 44
Semipermeabilität 49, 76
Sensibilisierung 38
Siebtheorie der Membranen 76
Silber 5, 6, 10, 17, 40, 79, 88, 90
— -chromat 79—82
— -keimtheorie 2
— -spiegel 64

Sinterung 39
Solvatation 20, 74
Solvatationsdruck 71
Sorption 26
Stabile und instabile Sole 47, 89
Stabilisierende Ionen 36, 89
Stalagmometrie 38, 53, 54
Stärke 13, 27, 31, 39, 70, 84
Steighöhenmethode 53
Stokes-Gesetz 42, 44, 51
Stoß-Sphäre der Moleküle 51
Strukturen überlagernder Art 13, 75
Subelektron 10, 44
Sulfite 6, 12, 17, 37, 38, 43, 90
Synthese 3—9, 11, 84, 89

Talk 26
Tannin 14, 18
Thermische Kolloidbildung 4
Thermodiffusion 76
Ton 37, 57, 82
Tyndall-Photometer 15, 17

Uebergangsschichten 52, 58
Uebersättigte Lösungen 39, 57, 63, 80
Ultrafiltration 16, 74—75
Ultramikroskopie 69
Umladung 41, 47

Vanadinpentoxyd 11, 13, 38
Verteilungsgesetz Henry's 27
Vielteilchen (vgl. Sekundärteilchen)
Viskosimeter 20
Viskosität 13, 20—24, 40, 43, 49, 63, 64, 74, 83
Viskostalagmometer 53
Vorstufen in Flüssigkeiten 13, 75

Wabenstruktur 67, 69
Wachsen auf Kosten des Kleineren 7, 38, 39
Wasserfallelektrizität 46
Wasserstoffionen 35
— -Konzentration 23, 31, 36, 43, 44, 72
Wasserstoffsuperoxyd 56, 59, 84, 86, 87
v. Weimarn's Regel 6
Wertigkeit der Elektrolyte 36

Zellulose 70
Zusatzgeschwindigkeit bei der Koagulation 37

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide")

Organ für das
Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker

herausgegeben von

Dr. WOLFGANG OSTWALD

Professor an der Universität Leipzig

Der Referatenteil unter der Redaktion von
Raphael Ed. Liesegang, Frankfurt a. M.

Jeden Monat erscheint ein Heft / 6 Hefte bilden einen Band
Bisher sind 30 Bände zur Ausgabe gelangt!
Preis des Bandes ab Band 31 M. 150.—

Hierzu erscheinen als Ergänzung:

KOLLOIDCHEMISCHE BEIHEFTE

Monographien zur reinen u. angewandten Kolloidchemie * Preis des Bandes M. 100.—

BEITRÄGE ZU EINER KOLLOIDCHEMIE DES LEBENS

(Biologische Diffusionen)

Von **Dr. Raphael Ed. Liesegang**

Zweite, vollkommen umgearbeitete Auflage
Preis M. 15.—

DIE ACHATE

Von **Dr. Raphael Ed. Liesegang**

Umfang 120 Seiten, mit 60 Abbildungen. Preis brosch. M. 50.—, geb. M. 60.—

GEOLOGISCHE DIFFUSIONEN

Von **Dr. Raphael Ed. Liesegang**

Umfang 180 Seiten **Mit 44 Abbildungen** **Preis M. 50.—**

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

GRUNDRISS DER KOLLOIDCHEMIE

Von **DR. WO. OSTWALD**

Professor an der Universität Leipzig

Siebente Auflage. 1. Hälfte. **Preis M. 160.—**

DIE WELT DER VERNACHLÄSSIGTEN DIMENSIONEN

Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen

Von **DR. WO. OSTWALD**

Professor an der Universität Leipzig

Siebente bis achte Auflage. Umfang 16 Bogen mit zahlreichen Abbildungen

Preis steif karton. etwa M. 100.—

KLEINES PRAKTIKUM DER KOLLOIDCHEMIE

Von **DR. WO. OSTWALD**

Professor an der Universität Leipzig

mitbearbeitet von **PAUL WOLSKI**

Vierte Auflage. Groß-Oktav-Format, XII und 159 Seiten mit 14 Textfiguren

Preis: Steif kartoniert etwa M. **80.—**

168 vom Verfasser ausprobierte und nur gangbare Versuche machen dieses Praktikum für jeden unentbehrlich, der sich experimentell mit Kolloidchemie beschäftigt

---

DIE METHODEN ZUR HERSTELLUNG KOLLOIDER LÖSUNGEN ANORGANISCHER STOFFE

Von **Dr. THE SVEDBERG**

Professor an der Universität Upsala

Zweite Auflage (anastatischer Neudruck der ersten Auflage)

32 Bogen mit 60 Abb., zahlr. Tab. u. 3 Taf. **Preis M. 150.—**, geb. **M. 170.—**

DIE KOLLOIDE IN BIOLOGIE UND MEDIZIN

Von **Prof. Dr. H. BECHHOLD**

Mitglied des Instituts für experiment. Therapie, Frankfurt a. M.

Vierte Auflage.

Umfang 33 Bogen Gr.-Oktav mit 75 Abbildungen im Text und 3 Tafeln.

Preis geb. M. 180.—

LEITFADEN DER KOLLOIDCHEMIE

Für Biologen und Mediziner

Mit einem Anhang: **Über die Anwendbarkeit kolloidchemischer Erfahrungen zur Aufklärung biologischer Probleme**

Von Dr. **Hans Handovsky**

Gr.-Oktavformat, XV und 206 Seiten mit 33 Abbildungen, 27 Tabellen und 1 Tafel

Preis M. 55.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Die wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie

Elementar dargestellt von **WILHELM OSTWALD**

Siebente Auflage. 233 S. u. 3 Fig. im Text. Preis steif karton. **M. 70.—**

Grundlinien der Anorganischen Chemie

Von **WILHELM OSTWALD**

Fünfte Auflage. 860 S. u. 132 Fig. im Text. **Preis M. geb. 150.—**

Grundriß der Allgemeinen Chemie

Von **WILHELM OSTWALD**

Sechste umgearbeitete Auflage

Groß-Oktav-Format. 647 S. mit 69 Abb. Preis geh. M. 130.—, geb. M. 150.—

ANORGANISCHE CHEMIE

EIN LEHRBUCH ZUM WEITERSTUDIUM UND ZUM HANDGEBRAUCH

Von Dr. **FRITZ EPHRAIM,**
a. o. Professor an der Universität Bern

Groß-Oktav-Format, VIII und 728 Seiten stark, mit 53 Abbildungen und 3 Tafeln
Preis M. 180.—, gebunden M. 200.—

DIE BEDEUTUNG DER KOLLOIDE FÜR DIE TECHNIK

Allgemeinverständlich dargestellt von **Prof. Dr. KURT ARNDT**
Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin

Dritte vermehrte und verbesserte Auflage **Preis M. 20.—**

EINFÜHRUNG IN DIE KOLLOIDCHEMIE

Ein Abriß der Kolloidchemie für Studierende, Aerzte, Lehrer und Fabrikleiter

Von **DR. VICTOR PÖSCHL**
Professor an der Handelshochschule Mannheim

Fünfte verbesserte und vermehrte Auflage
XII und 148 Seiten Groß-Oktav, mit 56 Abbildungen
Preis M. 50.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

ELEKTROCHEM. PRAKTIKUM

Von **Dr. ERICH MÜLLER**

ord. Professor und Direktor des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Techn. Hochschule zu Dresden

Mit einem Begleitwort von Geh. Hofrat Prof. Dr. FRITZ FOERSTER, Dresden

Dritte vermehrte und verbesserte Auflage

17 Bogen mit 82 Abb. im Text und 33 Schaltungsskizzen, Preis M. 60.–

Die elektrometrische Maßanalyse

Von **Dr. ERICH MÜLLER**

ord. Professor und Direktor des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Techn. Hochschule zu Dresden

VIII und 110 Seiten stark, mit 19 Abbildungen und 6 Schaltungsskizzen

Preis M. 50.–

GRUNDZÜGE DER ANGEWANDTEN ELEKTROCHEMIE

VON Dr. GEORG GRUBE

ordentl. Professor und Vorstand des Laboratoriums für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Stuttgart

Band I: **ELEKTROCHEMIE DER LÖSUNGEN**

Oktav-Format, XII u. 270 Seiten stark, mit 67 Abbildungen

Preis M. 70.–, gebunden M. 86.–

Band II: **DIE ELEKTROTHERMIE**

(Erscheint Ende 1922)

KOLLOIDCHEMIE UND PHOTOGRAPHIE

Von **Dr. Lüppo-Cramer**

Technischer Direktor der Trockenplattenfabrik Kranseder & Cie. in München

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage

Groß-Oktav, VIII u. 112 Seiten stark, mit mehreren Abbildungen im Text

Preis gebunden M. 50.–

DIE BODENKOLLOIDE

Eine Ergänzung für die üblichen Lehrbücher der Bodenkunde, Düngerlehre und Ackerbaulehre

Von **Prof. Dr. PAUL EHRENBERG**

Direktor des Agrikulturchemischen Instituts der Universität Göttingen

Dritte vermehrte Auflage. 45 Bogen Groß-Oktav.

Preis brosch. M. **200.**–, geb. M. **225.**–

VERLAG VON FRIEDRICH ANDREAS PERTHES A.-G., GOTHA

Wissenschaftliche Forschungsberichte

Geisteswissenschaftliche Reihe

Herausgegeben von Prof. Dr. KARL HÖNN.

Folgende Bändchen liegen fertig vor resp. sind in Vorbereitung:

Französische Philologie von Karl Vossler-München, Berichte 1914—18. Preis M. 20.—. Fortsetzung 1919 uff. nach Erscheinen.

Lateinische Philologie von Wilhelm Kroll-Breslau, Berichte 1914—18. Preis M. 20.—. Fortsetzung 1919 uff. nach Erscheinen.

Deutsche Philologie von Georg Baesecke-Königsberg, Berichte 1914—17. Preis M. 25.—. Fortsetzung 1918 uff. nach Erscheinen.

Griechische Philologie von E. Howald-Zürich, Berichte 1914—18. Preis M. 20.—. Fortsetzung 1919 uff. nach Erscheinen.

Philosophie von Willy Moog-Greifswald, Berichte 1914—19. Preis M. 20.—. Fortsetzung 1920 uff. nach Erscheinen.

Evangelische Theologie von H. Mulert-Kiel. Preis M. 25.—

Mittelalterliche Geschichte von K. Hampe-Heidelberg. Preis M. 25.—

Deutsche Literaturgeschichte von Paul Merker-Leipzig.

Pädagogik von M. H. Baege-Berlin.

Neuere Geschichte von Georg Küntzel-Frankfurt a. M.

Englische Philologie von Johs. Hoops-Heidelberg.

Geographie von Engelbert Graf-Gera-Reuß.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Bayliss, Prof. Dr. W. M.: Das Wesen der Enzym-Wirkung. Deutsch von Karl Schorr. Preis M. 30.—

Bechhold, Prof. Dr. H., Die Kolloide in Biologie und Medizin. 4. Aufl. XII u. 527 S. 75 Abb. u. 3 Taf. Preis geb. M. 180.—

Eichwald, Dr. E.: Probleme und Aufgaben der Nahrungsmittelchemie. VIII und 100 Seiten stark. Preis M. 32.—

Findlay, Prof. Dr. Alexander: Der osmotische Druck. Deutsch von Dr. Guido Szivessy. Mit einer Einführung von Wi. Ostwald. 96 Seiten. Preis geheftet M. 40.—

Fischer, Prof. Dr. M. H.: Seifen und Proteine. Die Kolloidchemie der Seifen und der Seifenfabrikation. (Erscheint im August 1922.)

Fodor, Prof. Dr. Andor: Das Fermentproblem. X und 280 Seiten stark, mit 24 Textfiguren und zahlreichen Tabellen. Preis M. 100.—

Handovsky, Dr. H.: Fortschritte in der Kolloidchemie der Eiweißkörper. Preis M. 20.—

Handovsky, Dr. H.: Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner. XIV und 208 Seiten stark mit 33 Abbildungen. 27 Tabellen und 1 Tafel. Preis M. 55.—

Liesegang, R. E.: Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens. 2. vollständig umgearb. Aufl. Preis M. 15.—

Michaelis, Prof. Dr. L.: Dynamik der Oberflächen. Eine Einführung in die biologischen Oberflächenstudien. Preis M. 30.—

Moß, Dr. K.: Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Müllerei und Bäckerei. Preis M. 20.—

Pauli, Prof. Dr. Wo.: Kolloidchemie der Eiweißkörper (1. Hälfte). M. 40.—

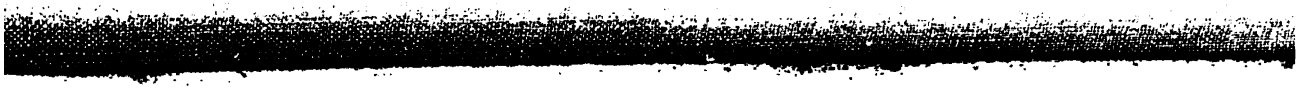
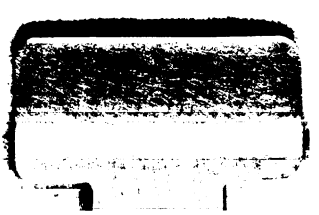
Perrin, Prof. Dr. A.: Die Atome. Deutsch von Prof. Dr. A. Lottermoser. Zweite veränderte Auflage. Preis M. 75.—

Plimmer, R. H. A.: Die chemische Konstitution der Eiweißkörper. Deutsch von J. Matula. Preis M. 100.—, geb. M. 120.—

Robertson, Prof. Dr. T. B.: Die physikalische Chemie der Proteine. Umfang 29 Bogen. Preis M. 160.—

Schade, Prof. Dr. H.: Die physikalische Chemie in der inneren Medizin. Die Anwendung und die Bedeutung der physikochemischen Forschung in der Phatologie und Therapie. Groß-Oktavformat 59 Bogen mit 107 Abbildungen im Text. 2. Auflage. Preis M. 200.—, geb. M. 220.—

Buchdruckerei Albert Hille Dresden-N.



YC110346